



TITLE:

一酸化炭素を利用する高圧有機合成反応に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

杉田, 信之

CITATION:

杉田, 信之. 一酸化炭素を利用する高圧有機合成反応に関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r716>

RIGHT:

一酸化炭素を利用する高圧有機合成反応に関する研究

杉 田 信 之

序 文

一酸化炭素を石炭から水性ガス方式あるいは発生炉ガス方式によって製造する従来の方法に加え、近時天然ガス中のメタンその他の炭化水素や石油廃ガスを利用する合成ガス製造法も発達し、これらにより一酸化炭素は豊富かつ安価に得られるようになり、これの有機合成反応への利用は学問上のみならず工業的にも興味あかつ重要な問題となってきた。すなわち、Berthelot のギ酸ソーダ合成に端を発した一酸化炭素の利用は、Fischer-Tropsch法による炭化水素合成法、水素との反応によるメタノール合成法へと発展し、近年さらにオキシ合成法や金属カーボニルを利用する所謂レップ合成反応が発達して、一酸化炭素は有機合成化学の分野において大きな資源となっている。

このような趨勢から、一酸化炭素の有効利用に関する報文は最近著るしく増加しているが、その大部分は特許報告であって、一酸化炭素の比較的低い反応性のために高圧下において実施されねばならぬという技術的問題もあり、その学術的報文は比較的少ない。そのため、合成反応の条件あるいは本性などについて不明な点が多々存在するのが現状である。

そこで、筆者は一酸化炭素を利用する有機合成反応のうちで、工業的に興味のある有機酸、エステル、アミドならびにアルデヒドの高圧合成反応に関して基礎的研究を行なった。本論文において、その結果について報告する。

目 次

序 文

第1篇 酸触媒による酢酸およびメトキシ酢酸メチル の高圧合成

第1章 メタノールおよび一酸化炭素を利用しリン酸 を触媒とする高圧酢酸合成	1
§ 1.1 緒 言	1
§ 1.2 実 験 法	2
§ 1.3 触媒種の検討	14
§ 1.4 実験結果	16
§ 1.5 実験結果解析のための基礎実験	23
§ 1.6 実験結果の考察	31
§ 1.7 総 括	45
第2章 メタノールと一酸化炭素を原料とし三フッ化 ホー素触媒による高圧酢酸合成	49
§ 2.1 緒 言	49
§ 2.2 実 験 法	50
§ 2.3 実験結果	55
§ 2.4 解 析	70
§ 2.5 総 括	88
第3章 一酸化炭素とメチラールとの高圧反応	91
§ 3.1 緒 言	91
§ 3.2 予備実験	91
§ 3.3 実 験 法	95
§ 3.4 実験結果	98
§ 3.5 メチラール-硫酸混合溶液の性状	106
§ 3.6 解 析	119
§ 3.7 総 括	126

第2篇	ジメチルホルムアミドの高圧合成	
第1章	ジメチルホルムアミドの高圧一段合成	129
§ 1.1	緒 言	129
§ 1.2	実 験 法	130
§ 1.3	酢酸カリ触媒による実験結果ならびに考察	140
§ 1.4	反応の内容に関連あるその他の知見	160
§ 1.5	総 括	167
第3篇	トルエンと一酸化炭素とを原料とするパラトルアルデヒド の合成 — フッ化水素—三フッ化ホ—素系における錯合体 生成反応の平衡ならびに合成反応の速度論的研究 —	
緒 論		171
第1章	予備実験	173
§ 1.1	BF_3 ガスの圧縮係数	173
§ 1.2	$\text{HF}-\text{BF}_3$ 液、トルエン— $\text{HF}-\text{BF}_3$ 均一液の 密度	178
§ 1.3	HF 中への BF_3 ガスの溶解度	184
§ 1.4	トルエン中への BF_3 ガスの溶解度	191
§ 1.5	トルエン— HF 中への BF_3 ガスの溶解度	191
第2章	錯合体生成反応	194
§ 2.1	実 験 法	194
§ 2.2	実 験 結 果	198
§ 2.3	考 察	203
第3章	パラトルアルデヒドの合成	213
§ 3.1	実 験 法	213
§ 3.2	実 験 結 果	214
§ 3.2.3	解 析	226
§ 3.3	総 括	235

第 1 篇

酸触媒による酢酸およびメトキシ
酢酸メチルの高圧合成

第1章 メタノールおよび一酸化炭素を原料とし リン酸を触媒とする高圧酢酸合成

§ 1.1 緒 言

安価なメタノールと一酸化炭素との反応による酢酸合成は，酢酸の需要の急増している現在，工業的に価値の大きい酢酸合成法である。

この合成法に対して用いられる触媒としては，次章で述べる三フッ化ホー素の他に，リン酸またはリン酸塩，難還元性金属酸化物（たとえば， Zr_2O_3 ， W_2O_3 ）などが，各国の特許¹⁾に挙げられているが，いずれの特許にも収率の記載がない。このため，本合成法に対するこれら触媒の優劣を判断し得ないが，筆者はそのうちで安価にしてかつ不揮発酸で取り扱い易いリン酸を触媒として採択し，この触媒のもとにおける合成法を本章の研究対象とした。

このリン酸を触媒とする酢酸合成法に関する報文は，上述の特許の他には，学術的報文として僅か二報にとどまり，その概要については次に示すとおりである。

D. V. N. Hardy²⁾ は，温度 $330 \sim 340^\circ\text{C}$ ，圧力 150 atm の条件下において，メタノール蒸気と一酸化炭素との混合ガスをリン酸—リン酸銅混合触媒中に， $40\ell/\text{hr}$ の流速で吹き込み， 14 hr リサイクルさせて 45% のメタノールが酢酸に転換したことを報告している。

また，A. D. Singh と N. W. Krase³⁾の共同研究においては，温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ ，圧力 $120 \sim 300\text{ atm}$ の反応条件で，リン酸を含浸させた活性炭を触媒として流通法で実験を行ない，空間速度

10000 (hr^{-1})で one-pass の収率 3~9%を得、原料メタノールの80%がデメチルエーテルに変化したことを報告している。

これらの報文においても、速度論的研究はなされておらず、本合成法の条件や本性等については不明な点が多い。

そこで筆者は、この反応の速度論的研究を行ない、一酸化炭素圧、反応温度、原料充てん量などの諸因子の反応速度におよぼす影響を定量的に説明する速度式を得、これより本合成反応の速度定数、活性化エネルギーなどを知ることが出来た。

本章では、この結果について述べる。

§ 1.2 実 験 法

〔1〕 反 応 装 置

a) 高圧反応管

本研究は、回分式実験法によって実施したものであり、使用した反応管の概略図を図1-1Aに示す。

高温高圧用反応管として使用される材料については、機械的性質のほかに化学的性質についても十分考慮されねばならぬ。特に本研究の場合、使用される触媒ならびに生成物はともに高温の酸であることおよび使用ガスが一酸化炭素であることから、耐蝕性の優秀なものをを用いなければならぬ。

以上の諸点を考慮して、反応管本体は25Cr-20Ni鋼を使用し、防蝕に対する手段としては厚さ0.75mmの銀管を挿入した。銀管と反応内壁との間隙にガスおよび反応液が流入することのないように、銀管を十分内壁に密着させた。密着法は、反応管内に挿入した銀管の上部を反応管内壁に密着せしめた後に、軽油または一酸化炭素で加圧を繰り返して、銀管を膨脹せしめる方法を採用

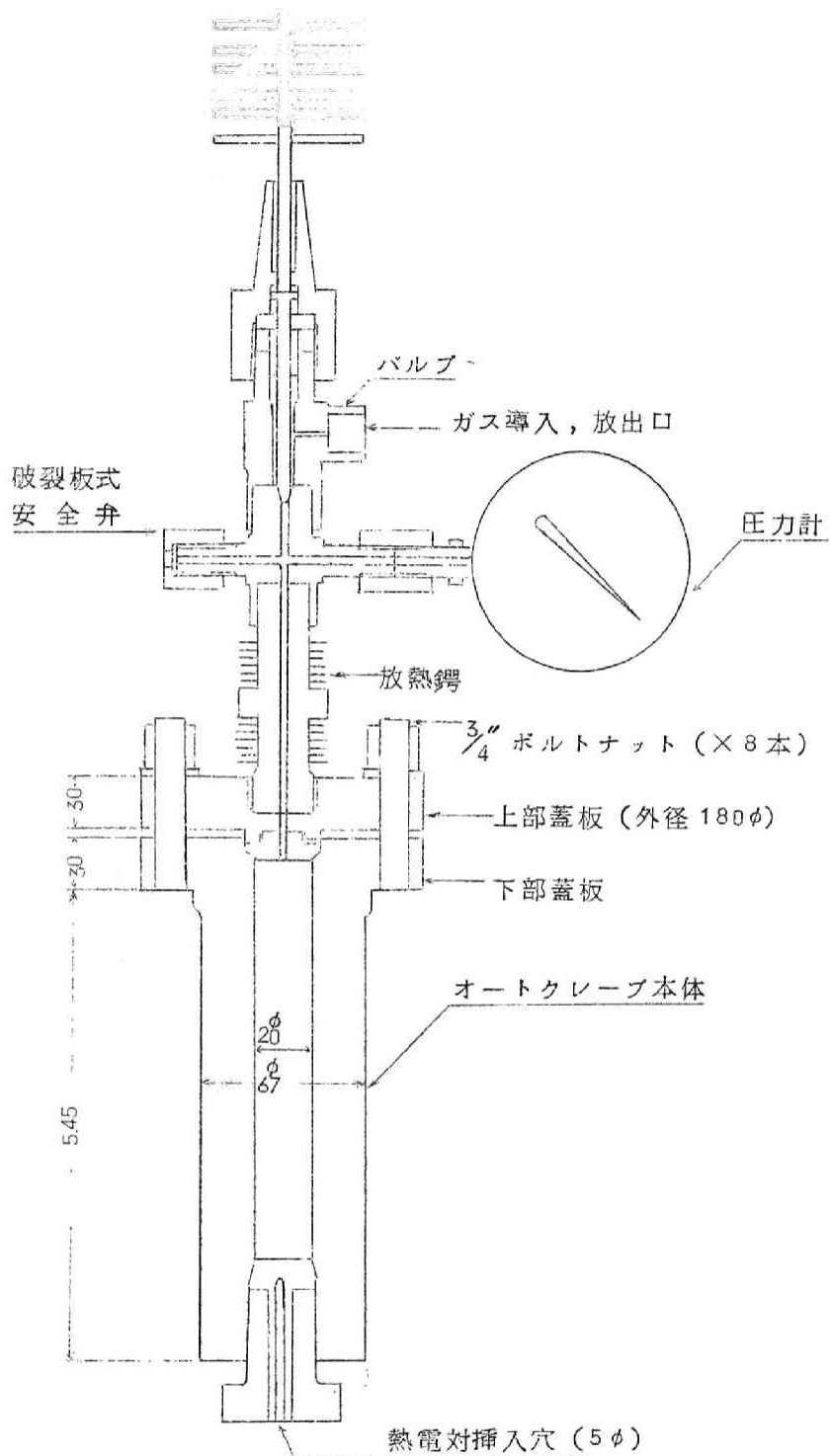


図 1-1 A 反応管概略図

用した。

反応管は，使用する $25\text{Cr}-20\text{Ni}$ 鋼の強度，工作の便宜，内容積などを考慮して内径 20.3mm ，外径 67.6mm ，内容積に対する有効長 450mm と定めた。

反応管本体と上部蓋板との接続部分については，現在種々の形状が考慮されているが，筆者は図 1-1B に詳細に示したごとく面角の異なる雌雄円錐による線当り形式を採用した。

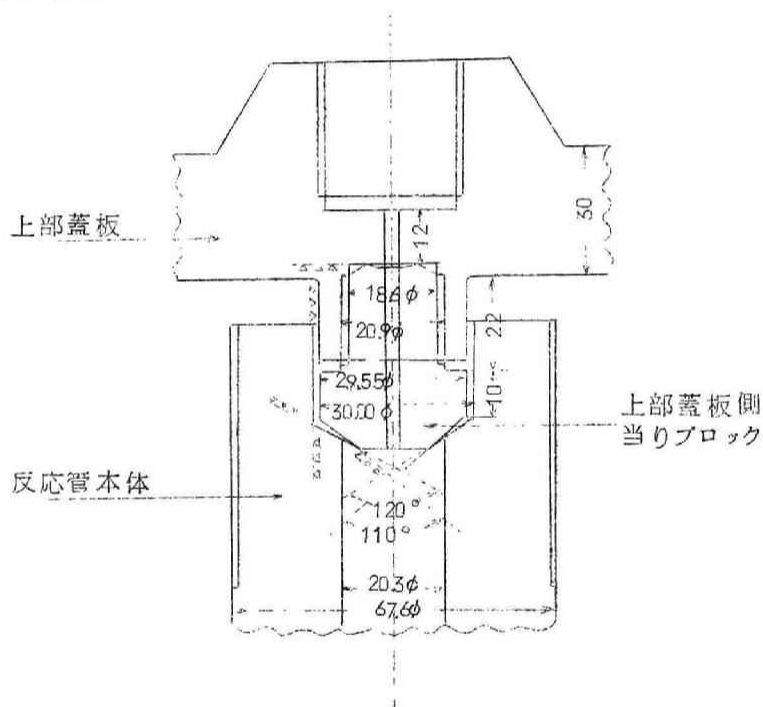


図 1-1B 上部蓋板と反応管本体との接続部詳細図

雄円錐の面角 110° ，雌円錐の面角 120° とした。さらに，雄円錐は高温高压ガスに直接触れて腐蝕を受け易いこと，および修理工作の便宜上蓋板から分離出来るように，本体と同じ材である $25\text{Cr}-20\text{Ni}$ 鋼で作った。

この形状による連結法は，両者の接触面積が小さく，蓋板のボル

ト締付力が小さくてよいこと，自緊法に比べて工作が簡単であることなどの長所をもつ。

高圧止弁，圧力計の部分への伝熱を防ぐために，反応管本体との間に放熱鍔を附して冷却されるようにした。

圧力計の防蝕手段としては，図 1-2 に示すような隔膜式を採用した。隔膜はブチルゴムを使用し，これを隔てて圧力計のブルドン管内には潤滑油（エキストラヘビーオイル）を充満させ，直接ガスがブルドン管に触れぬようにした。この方法で 1000 Kg/cm^2 までなんら支障をきたさずに実験を行なうことが出来た。

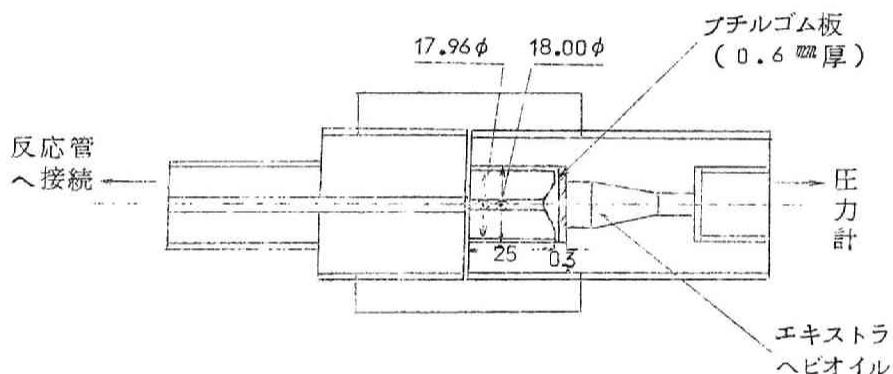


図 1-2 隔膜式圧力計保護ブロック（寸法単位 mm）

高圧反応管は 2300 Kg/cm^2 （常温）の耐圧試験を行ない，十分安全なることを確認して， 1000 Kg/cm^2 以下の圧力で実験を行なった。なお，内容積は 130 cc である。

b) ガス圧縮

株式会社西製作所製のガス圧縮機を使用した。容量 $10 \text{ m}^3/\text{hr}$ （N.T.P.）常用 2000 atm ，横型 5 段圧縮機である。

油分離器と直列に棒状苛性ソーダを詰めた脱水器を具備せしめた。

c) プランジャーポンプ

株式会社西製作所製の横型一段圧縮式のものを使用した。吸入圧力は常圧，最高吐出圧力は 1800 Kg/cm^2 ，気筒内径 8 mm ，プランジャー径 8 mm ，ストローク 30 mm の諸元を有し，4 段切り換えギヤによって吐出量を調節出来るように設計されている。

すなわち，回転数 18 r.p.m. のとき 1200 cc/hr ， 24 r.p.m. で 1600 cc/hr ， 34 r.p.m. で 2250 cc/hr ， 44 r.p.m. で 3000 cc/hr の吐出量である。

d) 反応管加熱用電気炉

$2\frac{1}{2}''$ のガス管の内面を反応管が円滑に挿入出来るように切削し，外壁に陶製の枕型ガイシを並べ，その上にニクロム線を巻き，外面をアスベストのひもおよび鉋細綿を保温材として詰めたものを自作使用した。ニクロム線の全抵抗は 40Ω であり，温度調節は $0 \sim 220 \text{ V}$ のオートトランスによって $\pm 3^\circ \text{C}$ の範囲で行なった。

[2] 試 料

a) 一酸化炭素

一酸化炭素は，熱濃硫酸上にギ酸を滴下し分解する方法を用いて製造した。発生ガスは，アルカリ水溶液で十分洗滌し炭酸ガスを除去後，ガスホルダーに貯え，必要に応じて圧縮した。

なお，一酸化炭素の純度は 99% である。

b) メタノール

日本瓦斯化学工業株式会社製のものを使用した。後述する分析法により，純度 99.9% である。

c) リン酸

$85 \text{ wt.}\%$ リン酸（市販一級品）を適宜水と混合して用いた。

〔3〕 実 験 操 作

内容130ccの反応管に、所定量の触媒としてのリン酸を充てんし、上部蓋板と反応管本体とをボルトナットで締め付けた。この際、高圧ガスの漏洩に十分注意することが必要であって、筆者は上下蓋板の両端間隔をマイクロメーターで測定しながら均一に締めつけた。

リン酸を充てん後、反応管をガス圧縮機の脱水剤入り圧縮ガス留と、鋼製ガス導入管（内径3mm，外径13mm）によって連結し、先づ約 30 Kg/cm^2 の一酸化炭素で数回追出しを行なった後に、一酸化炭素を所定圧充てんした。

このようにして、触媒および一酸化炭素を充てんした反応管を振とう台上的電気炉に装備後、プランジャーポンプと図1-3に示すように上記鋼製導入管をもって連結し、この導入管内の空気は予めメタノールで置換した。

しかるのちに、昇温を開始し所定の反応温度に到達せしめた。

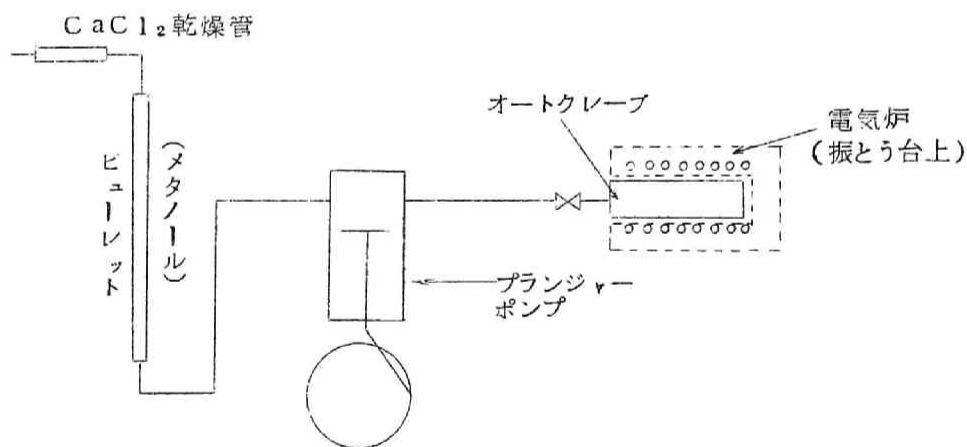


図 1-3 メタノール充てん系統図

昇温に際しては、熱応力等により反応管が破壊する危険性や触媒の経時変化等に対する配慮から、昇温時間は 1 hr 30 min. の一定とした。

所定反応温度に到達後、プランジャーポンプと反応管の高圧弁との間にあるメタノール圧を反応管内圧と同一に予圧しておき、反応管の高圧弁を開いてメタノールをプランジャーポンプで所定量注入した。

プランジャーポンプには、ピストンの位置を示す指示器をつけておき、始動のときと同方向同位置でピストンを止め、ビューレット内のメタノールの前後の読みの差をもってメタノールの注入量とした。なお、メタノールの注入時間は 1 min 以内であった。

メタノールの圧入後、反応管の振とうを開始し、所定の反応時間で直ちに電気炉より反応管を抜き出し、扇風機による強制空冷約 30 min 後反応温度がほぼ 60℃ になってから水冷した。

この後に、ガスを放出し上部蒸板を取りはずして生成物を十分洗滌しつつ定量的に取り出した。

〔4〕 分 析 法

本反応の生成物中に含まれるものは、触媒として使用したリン酸や、目的物である酢酸の他に、未反応メタノール、デメチルエーテル、酢酸メチルおよびギ酸である。

分析試料として用いるものは、生成物を水で希釈し濾過後、正確に 250 cc としたものであり、以下に述べる方法にしたがって分析を行なった。

a) 全遊離酸

分析試料液より一定量を正確に採取し、図 1-4 に示すような簡便な装置を用いて水蒸気蒸留を行なった。

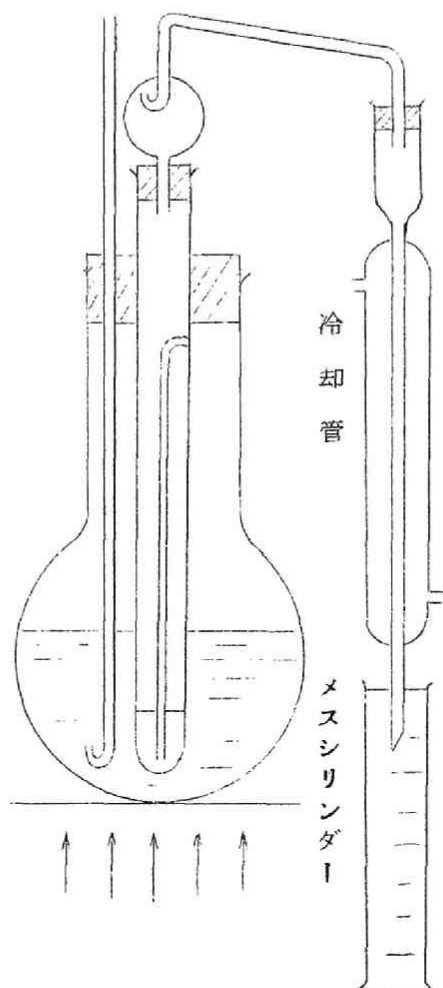


図 1-4 水蒸気蒸溜装置

リン酸は不揮発酸であるから，水蒸気蒸溜によって留出するものは酢酸，酢酸メチル，ギ酸であり，このうちメチルおよびギ酸は少量であって，ほとんどが酢酸である。

こうして得た液を 0.1 N-NaOH で滴定し，この滴定量より算出されるものは酢酸とギ酸との和に相当する。

b) 酢酸メチル

前記 a) で得た中和後の液に一定過剰の 0.1 N-NaOH を加えて、還流冷却器をつけたフラスコ中にて約 1.5 hr 加熱して加水分解を行なわしめ、消費された 0.1 N-NaOH 量より酢酸メチルの量を計算した。

c) ギ酸

本反応におけるギ酸の生成は、水と一酸化炭素との反応によるものと考えられる。

ギ酸の定量法としては、i) 中和法、ii) 重クロム酸カリウムまたは過マンガン酸カリウムによる酸化法、iii) 甘汞法等があげられるが、酢酸およびメタノールの存在するために i) ii) は適当でない。そこで筆者はギ酸の定量法として iii) の甘汞法⁴⁾を採用した。

試料液を水蒸気蒸溜し、留出液に過剰のアルカリを加えて加熱濃縮し、これを中和して昇汞および飽和酢酸ナトリウム液を加えて、約 1.5 hr 温湯上で加熱し、ギ酸の還元作用で生成した甘汞の重量を秤量した。

この分析法の化学式は

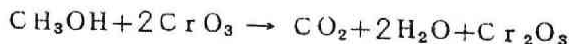


と書き表わされる。したがって、生成した甘汞 1 g は 0.0977 g のギ酸に相当する。

a) および b) で得た全酸量から、このギ酸量を減じて全酢酸量とした。

b) メタノール

メタノールの定量は、硫酸酸性クロム酸による酸化法⁵⁾を採用した。すなわち、メタノールは次式にしたがって酸化される。



したがって、 1 N-CrO_3 の 1 cc は $1/6000$ モルのメタノー

ルに相当する。

試料液に過剰のアルカリを加えて、一定量の $2\text{N}-\text{CrO}_3$ (H_2SO_4 を含む) 中に留出させ、約 60°C の温湯上で 1 hr 程度加熱して完全に酸化を進行させてから、一定量に希釈した。この分析試料より一定量を取り、これに 40% KI 液を加えて澱粉溶液を指示薬として、 $0.1\text{N}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定して消費クロム酸量を求め、メタノールの量を算出した。

c) ジメチルエーテル

本反応のジメチルエーテルの生成は、 300°C 以上の高温下においてリン酸によるメタノールの脱水反応にもとづくものである。

反応終了後、室温まで冷却した反応管中の気相中に存在するジメチルエーテルは、図 1-5 に示す方法で捕集した。すなわち、反応管よりエーテルを含むガスを粒状 NaOH を詰めた乾燥管を通じて、水蒸気およびメタノール蒸気を除去し、メタノールドライアイス冷媒中に浸した蛇管付きトラップにジメチルエーテルを凝縮させて捕集した。このようにして得たエーテルを、その沸点 -23°C で再び気化させて濃硫酸に吸収させ、その重量増加によりエーテルの量を決定した。

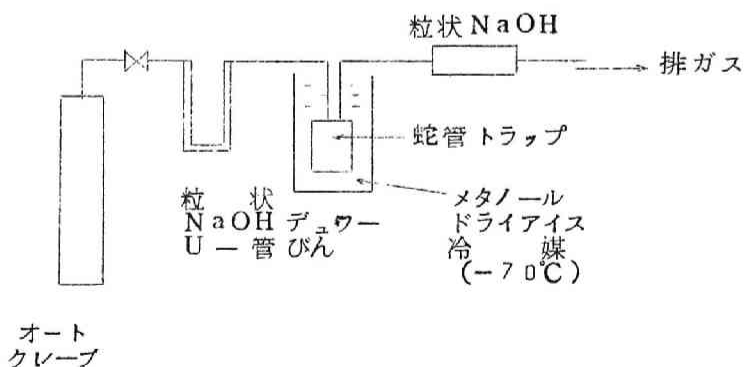


図 1-5 ジメチルエーテル捕集系統図

一方，液中に溶解しているジメチルエーテルの捕集は，図1-6に示す通気法によりなした。

試料に過剰のアルカリを加えて，軽く水流ポンプで引いて液中に空気を通じながら加熱し，還流冷却器および粒状アルカリを詰めた乾燥

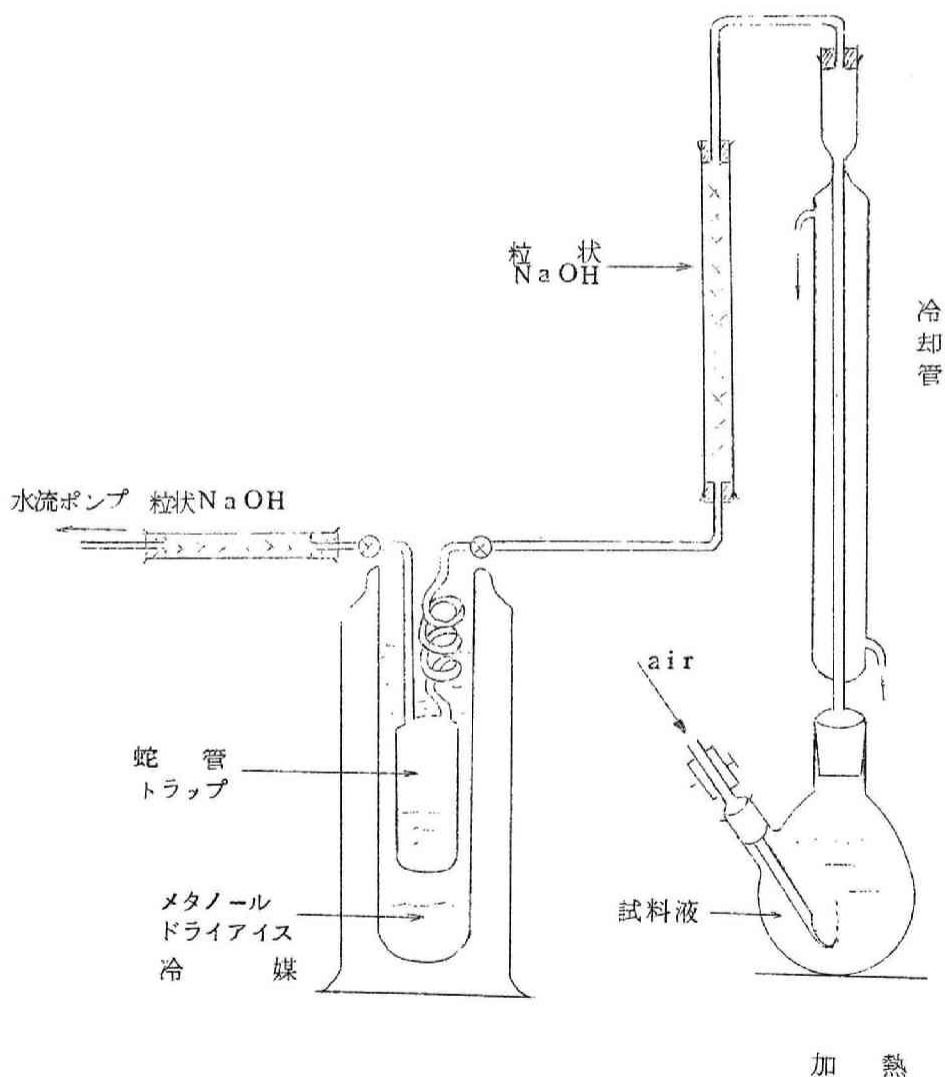


図1-6 液中ジメチルエーテル捕集法

管を通して出てくるジメチルエーテルを前と同様にして捕集定量した。

d) リン酸の分析法⁶⁾

オルソリン酸：試料の一定量を0.1 N—NaOHで中和し、これに十分過剰のマグネシア混液をよくかくはんしながら加え、さらに2.5% NH₄OH水を加えて沈澱(Mg·NH₄·PO₄·6H₂O)をほとんど完了させた後、約20% NH₄OH水を加えて2 hr放置した。次にこの沈澱を濾過し、エリオクロムブラックT指示薬により濾液中にMg⁺²の認められなくなるまで洗滌を続けた。こうして得た沈澱を0.1 N—HClに溶解後、0.1 M—E.D.T.A.(エチレンジアミンテトラ酢酸)の過剰量を加え、希アンモニア水を加えてアルカリ性にしてから、さらに緩衝溶液*(pH=10)を加え、エリオクロムブラックT指示薬存在下で0.1 M—MgSO₄をもってE.D.T.A.の過剰量を逆滴定した。終点は青→赤に変色する点である。

最初に加えた0.1 M—E.D.T.A.および滴定に消費した0.1 M—MgSO₄をそれぞれA ml, B mlとすれば

$$\text{PO}_4^{3-} = (A - B) \times 9.498 \text{ mg}$$

ピロリン酸：試料液の一定量を取り、たゞちに適当量の水でうすめ、4%ではZn(CH₃COO)₂溶液を加え、3 N—NH₄OHまたはCH₃COOHを加えて洗滌時のpHを約4に調節した。ついで生成沈澱(Zn₂P₂O₇)を濾過し、洗滌は水を用いエリオクロムブラックT指示薬によりZn⁺²の認められなくなるまで続けた。次にこの沈澱をビーカーに移し、緩衝液(pH=10)を加え水で希釈して、エリオクロムブラックT指示薬のもとで0.1 M—E.D.T.A.で滴定してP₂O₇⁻⁴を求めた。終点は赤→青に変色する点で、かな

注* pH=10の緩衝液=NH₄Cl 67.5 g + Conc. NH₄Cl 570 ml H₂O
(→ 1000 mg)

り鋭敏である。

0.1 M-E. D. T. A. の消費量 V_{ml} とすれば

$$P_2O_7^{-4} = (8.6975V)mg$$

§ 1.3 触媒種の検討

速度論的研究に先立って、本反応に対する有効適切なリン酸系触媒ならびに助触媒を見出す目的で行なった予備的実験結果を次頁表 1-1 に示す。

実験番号 AXP の示すように、ピロリン酸はオルソリン酸に比べれば触媒能が高いが、リンの重量当りにすれば有利であるとは云い難い。また、番号 AXM の結果の示すようにメタリン酸はほとんど触媒能は認められない。

助触媒についても、現在のところ有効なものはないようである。

表 1-2 に示した実験結果は、リン酸の熱変性に対する検討であり、§ 1.2 で述べたように昇温後メタノールを充てんし反応を開始させる方法で実験を行なった。

表 1-2 オルソリン酸の耐久性の検討

370°C 時間 0.5 hr

条		件		結	果	
MeOH (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)	反応温度での CO 圧 (atm)	反応温度での H ₃ PO ₄ 放置時間 (hr)	CH ₃ COOH (mol %)	H ₄ P ₂ O ₇ eq.-H ₃ PO ₄ (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)
0.243	0.252	610	0	18.5	0.019	0.226
0.278	0.252	610	1	17.5	0.021	0.247

昇温直後に反応を開始しても、また昇温後 1 hr, 370°C で放置しておいて反応を開始しても、同反応時間の収率に差がないことおよびピロリン酸量も充てんオルソリン酸の 7% 程度であることから、85 wt.% オルソリン酸はこのように高温でも安定であることが

表 1-1 触媒種の検討

項目 実験 番号	反応条件			充てん量			結 果		備 考
	温度 (°C)	時間 (hr)	最高圧 (atm)	触 媒	MeOH (mol)	H ₂ O (mol)	AcOH (mol)	残 留 MeOH (mol)	
№9	335	5.7	800	活性炭 (40g) + H ₃ PO ₄ (0.27mol)	0.344	0.372	22.6	29.3	触媒は気相におく。粒状活性炭に85wt% H ₃ PO ₄ を含浸。
№12	350	4	900	酸性白土 (46g) + H ₃ PO ₄ (0.225mol)	0.281	0.278	6.3	6.7	触媒は気相におく。酸性白土と85wt% H ₃ PO ₄ とを練り成型。
AP-2	370	1	690	—	*リン酸 メチル	0.244	53.5	27.2	*リン酸メチル (モノ-55wt%, デ-45wt%) を20.2g使用。 反応生成液は黒褐色粘稠。
AXC	370	1	680	活性炭 (23g) + H ₃ PO ₄ (0.525mol)	0.312	0.504	22.7	27.8	粉状活性炭を85wt% H ₃ PO ₄ とノ リ状に練る。
AXP	370	1	670	ピロリン酸 (0.247mol)	0.25	0.25	47.3	21.8	リン酸種の検討。
AXM	370	1	730	メタリン酸 (0.268mol)	0.25	0.25	2.1	13.5	同上の検討。
AXA	370	1	770	100%リン酸 (0.186mol)	0.186	0	47.5	0.9	水のない例。
AX-10	370	1	705	H ₃ PO ₄ (0.26mol) + BeCl ₂ (1g)	0.25	0.278	19.5	—	塩類効果の検討。
AX-11	370	1	880	強 リ ン 酸	0.186	0	9.4	—	85wt% H ₃ PO ₄ を280°Cで加熱濃 縮して調整。 反応生成物は油状物質多く黒褐色。
№8	270	4.5	700	H ₃ PO ₄ · BF ₃ (0.299mol)	0.25	0.30	89.6	2.3	85wt% H ₃ PO ₄ を100°Cに加熱 し BF ₃ を吹き込み調整。
№5	335	5	960	活性炭 + H ₄ P ₂ O ₇ (0.18mol)	0.306	0.20	60	—	触媒は気相におく。 粒状活性炭にH ₄ P ₂ O ₇ を含浸。
AX-1	370	1	780	備 考	0.209	—	39.8	—	[85wt% H ₃ PO ₄ (50g) + Ni (PO ₄) ₂ (0.5g)] を30g使用。 塩類効果の検討
					0.24	—	44.8	18.2	85wt% H ₃ PO ₄ (30g) + 22.7

わかる。

以上の結果から、本反応に対するリン酸系触媒としては、85wt.%オルソリン酸を使用するのが適切と考えられるので、以後の速度論的実験においては85wt.%オルソリン酸を触媒として用いる。

§ 1.4 実験結果

速度論的研究においては、反応の経過を時間的に追跡する必要があり、その手段としては圧力の時間的降下の追跡や、時間毎に反応を中止し生成物を分析する手段がある。本反応においては、反応温度は330℃以上の高温であって、メタノール（臨界温度 $T_c = 240^\circ\text{C}$ ）⁷⁾ およびその脱水反応によって生成するジメチルエーテル（臨界温度 $T_c = 126^\circ\text{C}$ ）⁷⁾ の臨界温度以上であるので、これはいずれも気体となっている。したがって、気相は一酸化炭素、メタノールおよびジメチルエーテルに加えて、リン酸水の水蒸気を含む混合ガスよりなり、本反応のごとく高温高圧下で理想気体則が成立するとは考えられず、また反応の進行に伴う気相の組成が変化することにより、圧力降下をもって反応を追跡する方法を採用するわけにはいかぬ。

そこで、本研究においては種々の反応時間で反応を中止し生成物を分析する方法を採用した。なお、実験操作は§ 1.2において詳述したとおりであるが、メタノールを充てんする操作時間ならびに冷却時間中に生成する酢酸量は、空実験の結果次表 1-3 の最後行に示すごとく 1 mol % 程度であって無視して差支えない。

本合成反応におよぼす温度、一酸化炭素圧、触媒量などの諸因子の影響について実験を行ない、その結果を以下に述べる。

表 1-3 反 応 温 度 の 影 響

反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	反応温度における			充てん			結 果					
		初全圧 (atm)	終 圧 (atm)	CO 初圧 (atm)	MeOH (mol)	H ₂ O (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)	全 AcOH (mol%)	AcOMe (mol%)	MeOH (mol%)	HCOOH (mol%)	Me ₂ O (mol%)	物質 収支 (mol%)
310	5 $\frac{10}{60}$	680	700	590	0.230	0.236	0.249	30.2	4.2	—	—	—	—
330	5 $\frac{25}{60}$	690	650	570	0.248	0.247	0.243	28.0	2.3	37.0	1.7	31.4	100.3
350	5 $\frac{30}{60}$	690	640	550	0.242	0.248	0.249	33.8	0.5	22.6	4.0	—	—
370	$\frac{30}{60}$	670	660	520	0.248	0.246	0.254	17.2	0.0	30.9	1.5	53.0	101.1
370	$\frac{30}{60}$	720	680	590	0.243	0.248	0.258	17.5	1.1	25.8	1.5	—	—
370	1	690	630	560	0.247	0.248	0.258	30.5	0.8	27.1	1.6	—	—
370	2	720	670	560	0.248	0.246	0.254	43.2	4.5	31.6	1.7	29.1	103.9
370	5 $\frac{30}{60}$	700	600	530	0.242	0.245	0.250	72.1	2.1	12.2	1.4	—	—
380	4 $\frac{15}{60}$	700	640	510	0.251	0.249	0.253	59.0	3.4	21.1	—	—	—
390	1	720	580	540	0.240	0.244	0.254	59.5	0.0	10.6	1.9	14.3	84.4
390	1 $\frac{30}{60}$	710	590	530	0.242	0.248	0.258	73.3	8.6	7.0	2.0	10.1	90.4
390	2 $\frac{35}{60}$	720	590	590	0.242	0.248	0.258	63.8	3.9	3.9	1.8	3.8	71.5
390	5 $\frac{20}{60}$	680	590	520	0.246	0.247	0.252	29.4	1.8	23.6	—	—	—
370*	0	700	720	550	0.250	0.248	0.254	1.1	—	—	—	—	—

1) 温度の影響

初全圧約700 atmにおいて、330℃から390℃の温度範囲にわたって、この反応におよぼす影響を検討して、表1-3および図1-7に示す結果を得た。

表中、初全圧というのは反応温度においてメタノールを充てんした際の一酸化炭素圧、水、メタノールおよびエーテル（メタノールの脱水反応による副成物）の混合ガスの示す実際のゲージ圧のことであり、反応温度におけるメタノールの充てん前のゲージ圧からリン酸水の蒸気圧（§1.5で述べる）を減じたものを一酸化炭素の初圧とした。

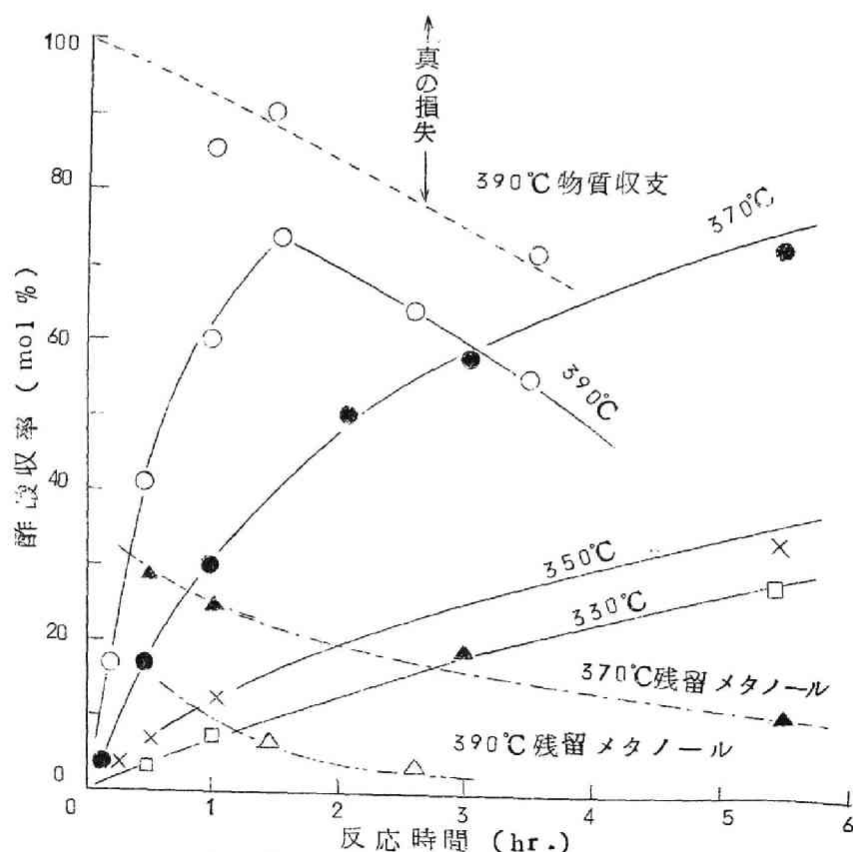


図1-7 反応温度の影響

初全圧700 atm., MeOH 0.25 mol., 85wt% H_3PO_4 0.25 mol.

これらの表および図から注目すべきことは、本反応に関して温度が微妙な影響をおよぼすことである。すなわち、物質収支は温度750℃以下においては実験精度内で100mol%であるが、390℃のときは1.5hrで最高収率73mol%を示した後は時間の経過とともに減少している。390℃の場合は、生成液中に黒褐色の油状物質の生成が顕著になってくるのが認められ、酢酸のみを390℃で放置した空試験の結果を示す表1-4によっても複雑な分解がかなり著しく起ることがわかる。

表 1-4 CH_3COOH の 分解
CO 常圧置換

充てん CH_3COOH	反応温度	反応時間	反応温度 における 圧増加	残 留 CH_3COOH	CH_3OH	油 状 物 質 お よ び 炭素様スラッジ
0.333 mol	390~ 410℃	4hr	20 atm	37 mol%	1.6 mol%	多 量

ガ ス 分 析

成 分	CO_2	CO	H_2	CH_4
vol. %	49.5	19.3	0.7	30.9

以上から、本反応における最適温度は370℃であると云える。

2) 圧力の影響

最適温度370℃において、充てんメタノール0.25mole、充てん85wt.%リン酸0.5moleの一定条件で、一酸化炭素圧430~820atmの範囲にわたって検討し、図1-8に示す結果を得た。

高圧になるほど速度は増加しており、反応時間3hrの収率は820atmのとき約80mole%、430atmのとき約40atm

のとき約40mole%である。

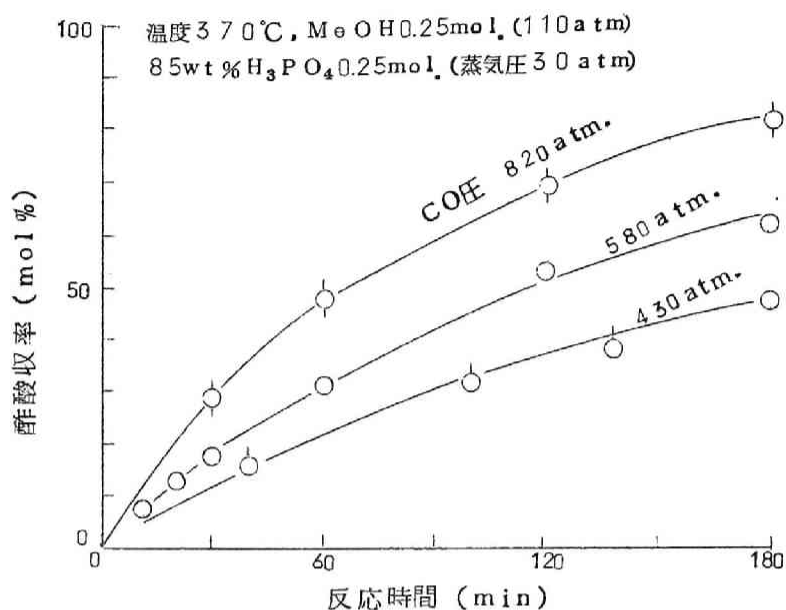


図1-8 圧 力 の 影 響

3) 添加水の影響

リン酸量を一定にし,これに対して水を1~3倍モル量添加して,温度370°C,一酸化炭素圧850 atm,充てんメタノール0.25 mole,反応時間30 min.の反応条件で実験を行ない,図1-9に示す結果を得た。

これによれば,添加水によるリン酸の濃度低下の速度におよぼす影響はほとんど認められない。

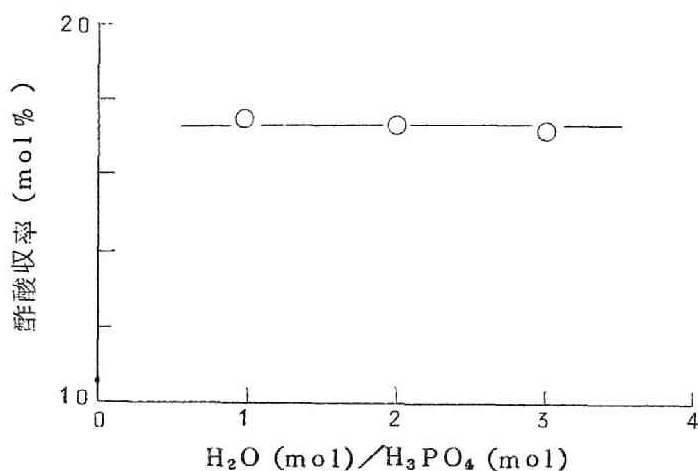


図 1-9 添加水の影響

反応温度 370°C, 反応時間 30min,
CO 圧 580 atm, MeOH 0.25 mol.

4) 触媒およびメタノール充てん量の影響

370°C で触媒およびメタノール充てん量の各一酸化炭素圧 (480~660 atm) における影響を検討するために行なった実験結果を、次頁図 1-10 (i), (ii), (iii) に示した。

一酸化炭素圧が夫々異なっているので、そのまま直接比較出来ないが、ほぼ等しい一酸化炭素圧と見做される充てんメタノール $N_{\text{mo}} = 0.5 \text{ mole}$ の場合、これに対するリン酸量が 0.125 mole, 0.25 mole, 0.375 mole と増加するに従って速度も大きくなっていることが認められる。

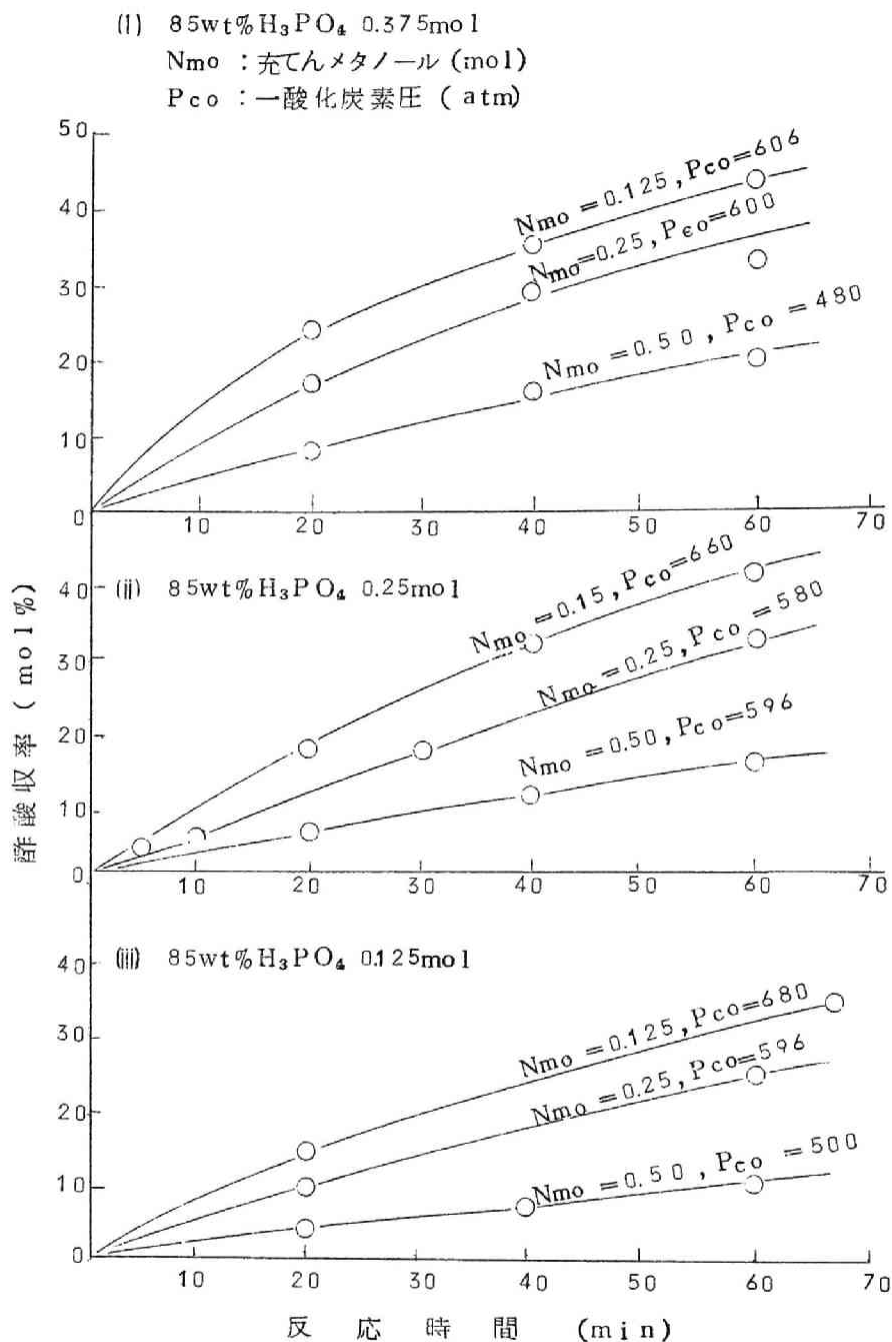


図1-10 メタノールおよび触媒充てん量の影響
 反応温度 370℃

§ 1 . 5 実験結果解析のための基礎実験

前節の実験結果を解析するに際して，メタノールガスのリン酸中への溶解度，メタノールの脱水平衡およびリン酸水溶液の蒸気圧等を必要とするが，これらに関する測定値は現在までのところ皆無と
いってよい。

そこで，このような基礎的諸数値を得るために行なった実験結果について以下に述べる。

1) リン酸水溶液の蒸気圧

熱リン酸による腐蝕を防ぐために，銀の内張りをした内容積約 57cc のステンレス製オートクレーブを使用した。このオートクレーブにリン酸水溶液を内容積の約 $\frac{2}{3}$ 充てんして，電気炉で所定温度に昇温し，その温度で約 1 hr 保ち蒸気圧を測定した。

水とリン酸の混合モル比すなわち $\text{H}_2\text{O}(\text{mole})/\text{H}_3\text{PO}_4(\text{mole})$ ($\equiv \varphi$ と表わす) が，1, 2, 4 なるおのおのについて， $\log P$ (単位は atm) と $\frac{1}{T}$ との関係を図 1-11 に示す。

図中に Handloss⁸⁾ による 73 wt. % ($\varphi \equiv 2$) および 57.7 wt. % リン酸 ($\varphi = 4$) の 300°C での測定結果を示したが，筆者の得た結果とかなりよく一致している。

また，この図から求められるところの 330°C，350°C，370°C の各温度における混合モル比 φ と蒸気圧との関係を図 1-12 に示す。

図 1-12 から，混合モル比 φ に対する蒸気圧の等温線は，この実験範囲では図中点線で示すごとくほぼ直線であると見做してよく，(1.5.1) 式のごとく近似的に表わされる。

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = A \cdot \varphi \quad (1.5.1)$$

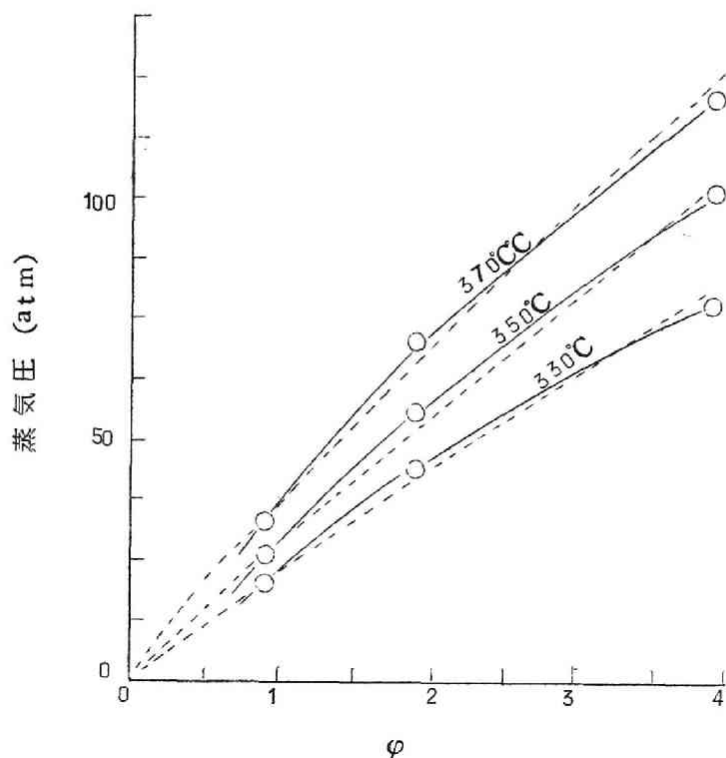


図 1-12 リン酸水溶液の蒸気圧

いであろう。

2) メタノールおよびエーテルガスのリン酸中への溶解度

メタノールガスおよびエーテルガスのリン酸中への溶解度の測定は、実際に液相を抜き出し、この中に含まれるメタノールおよびエーテルを分析する方法を採用した。

液相抜き出し操作の際、熱リン酸がバルブに触れ、著しく腐蝕されるのを防ぐために、バルブシートは銀製のものを、スピンドルは銀メッキを施したものを使用した。また、液抜き出し用パイプは銀製毛管（内径 1.5 mm）を用い、これをバルブシートに溶接せしめた。

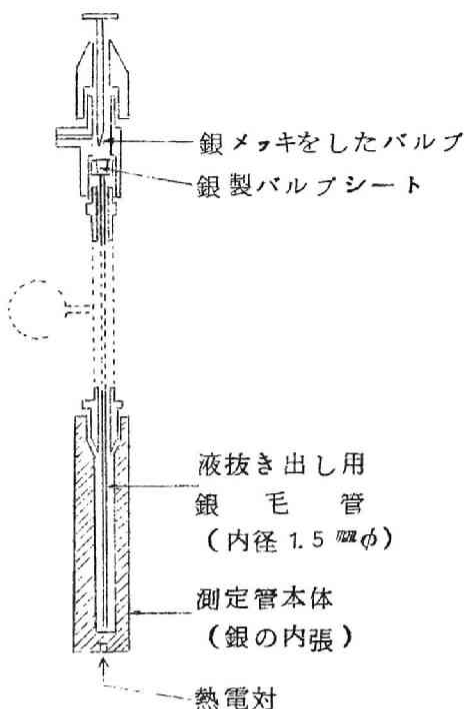


図 1-13 測定管概略図

この測定管の構造の概略図は、図 1-13 に示すとおりであり、内容積は 88cc である。

測定管本体に 85 wt% リン酸とメタノールを充てんし、空気を H_2 で常圧置換した後に昇温し、所定温度に到達した時完全に脱水および溶解平衡に達するように約 10min 振とうした。約 10min の振とう時間で十分であることは、次項 3) の図 1-16 に示す結果より明かである。

完全に平衡に達した液相を銀製毛管を通じて 2~3cc ずつ抜き取り、分析試料とした。液相を抜き終わってから気相を抜き出し、蛇管付きトラップにメタノールおよび水（ジメチルエーテルの一部がこれに溶解）を捕集し、さらにこの凝縮液に捕えられないジメチルエーテルを濃硫酸に吸収せしめた。メタノールおよびエーテルの分析法は § 1.2 で既述した方法にしたがって行なった。

測定結果は、表 1-5 および次頁の図 1-14, 図 1-15 に示すとおりである。

表 1-5 から、物質収支についてはほとんど完全であることがわかり、このことは前節において温度の影響に対する検討の結果、370℃ 以下ではほとんど完全な物質収支を示すとの結論と一致す

るものである。

表 1-5 メタノール，エーテルのリン酸中への溶解
度測定結果

温 度 項 目	370℃						350℃		
充てんMeOH (mol)	0.0992	0.178	0.248	0.248	0.344	0.495	0.099	0.24	
85w% H ₃ PO ₄ (g)	19.8	19.7	19.8	19.8	19.7	19.8	19.8	19.7	
H ₃ PO ₄ (mol)	0.172	0.171	0.172	0.172	0.171	0.172	0.172	0.17	
溶解MeOH*	0.0537	0.108	0.149	0.146	0.160	0.187	0.048	0.13	
溶解Ether**	0.0216	0.0321	0.0559	0.0538	0.0642	0.119	—	0.05	
気相MeOH (mol)	0.0120	0.0238	0.0393	0.0367	0.046	0.060	0.0012	0.03	
気相Ether (mol)	—	0.0517	0.0783	0.0786	0.118	0.173	—	0.08	
物質収支 (mol %)	—	88.0	97.3	96.2	96.2	96.7	—	97	
全 圧・(atm)	実測	50	95	130	135	165	210	45	110
	計算	—	98.5	138.8	137	179.5	255.2	—	112.
P _{H₂O} (atm)	—	47.8	58.3	58	62.8	74	—	37.	
P _{Ether} (atm)	—	34.4	53.5	53.8	85.1	120	—	52.	
P _{MeOH} (atm)	7	16.3	27.0	252	31.6	41.2	8.4	22.	
脱水平衡定数 K _p	—	2.49	2.07	2.21	2.31	2.30	—	2.1	

* 溶解MeOH : $N_{\text{溶解MeOH (mol)}} / N_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (mol)}}$

** 溶解Ether : $N_{\text{溶解Ether (mol)}} / N_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (mol)}}$

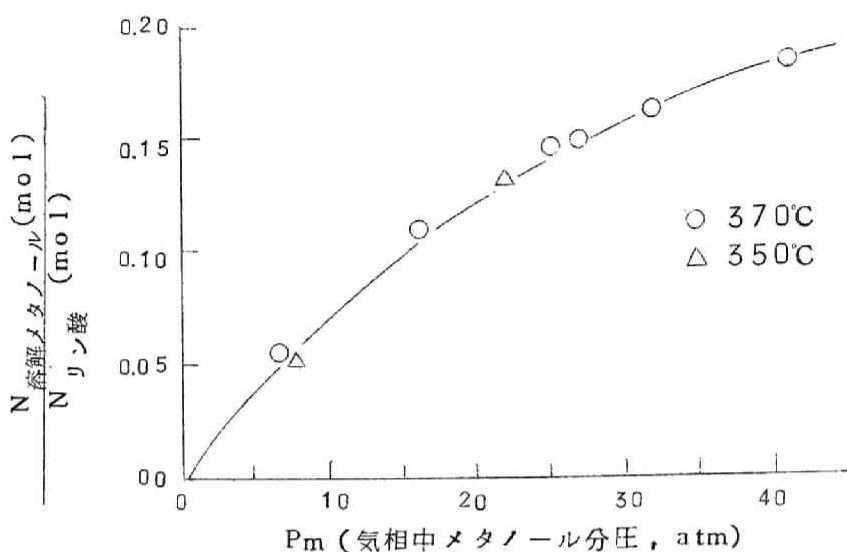


図 1-14 メタノールのリン酸中への溶解度

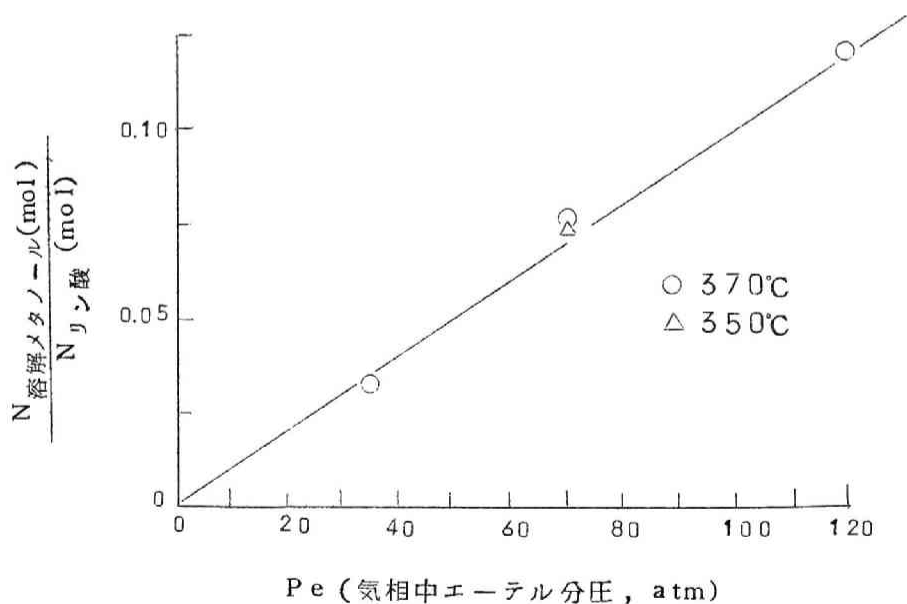


図 1-15 エーテルのリン酸中への溶解度

溶解度の表示に必要なメタノールおよびエーテルの分圧（単位 atm）は，（1.5.2）式により求めた。

$$P V = n Z R T \quad (1.5.2)$$

Z はメタノールガスあるいはエーテルガスの圧縮係数を示が，この実測値はないので一般状態法により求めた¹⁰⁾。これによると，本実験の測定範囲ではメタノールガスの圧縮係数は 0.94，エーテルガスのそれは 0.92 である。

また，オートクレーブの測定温度における気相空間容積は，充てんリン酸体積がオートクレーブの全内容積の約 15% 程度であって，熱膨脹および蒸発による体積変化の気相空間容積におよぼす影響は小さいから，室温での液相体積を用いて計算した。

このようにして求めた分圧の和は，表 1-5 の第 11 行に示すごとく実測全圧とかなりよく一致している。

前頁図 1-14 に示すメタノールの気液平衡は，実験式（1.5.3）で表わされる。

$$\frac{P_m}{(N_{m1} / N_p)} = 2.9 P_m + 106 \cdots (370^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}) \cdots \cdots (1.5.3)$$

ここで， P_m は気相中のメタノール分圧（atm）， N_p はリン酸のモル数， N_{m1} は溶解メタノールのモル数である。

図 1-15 からエーテルの気液平衡は，ヘンリー法則にしたがうとしてよく，（1.5.4）式で表わされる。

$$\frac{N_{e1}}{N_p} = 0.001 P_e \cdots \cdots (370^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}) \cdots \cdots (1.5.4)$$

ただし， N_{e1} は溶解エーテルのモル数， P_e は気相中エーテルの分圧（atm）である。

図 1-14 および図 1-15 より，メタノールあるいはエーテル

の溶解度は 350°C 、 370°C において、それぞれほとんど差がないことがわかる。

3) メタノールの脱水平衡定数

1) で用いたオートクレープに85wt %リン酸を14 g 充てんし、空気を H_2 で常圧置換をしておき、電気炉で 370°C に昇温し、プランジャーポンプでメタノールを0.1 mole 充てんした。しかる後に振とうを開始し、所定の反応時間で振とうを中止し、気相メタノールを直ちに銅製冷却管を通じて氷水中に排出した。気相中メタノールを排出し終ると直ちにリン酸を抜き取りメタノールを分析した。この結果、メタノールはリン酸触媒下で、図1-16に示すように

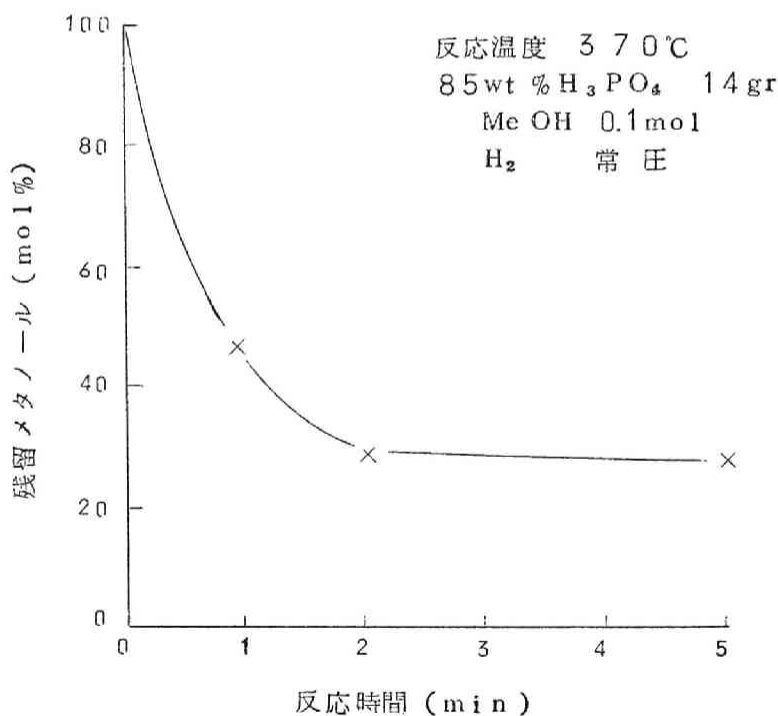
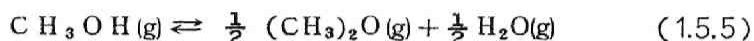


図1-16 メタノール脱水反応の速度

極めて早い速度で脱水反応をし，2 min.程度で平衡に達することがわかる。

反応式 (1.5.5) の平衡定数 K_p は表 1-5 の分圧を用いて (1.5.6) 式により計算され，表 1-5 の最下行に示すごとく 350℃ ～ 370℃ の範囲では 2.3 (平均値) である。



$$K_p = \frac{P_{\text{ether}}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{MeOH}}} \quad (1.5.6)$$

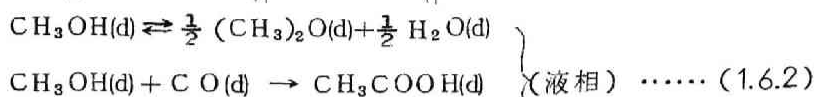
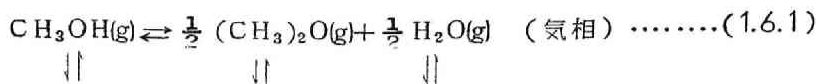
以上，本節でリン酸水の蒸気圧，メタノールガスならびにエーテルガスのリン酸中への溶解度，メタノールの脱水平衡定数を求めることが出来た。これらを利用して，前節で述べた合成反応の速度式を次節で誘導し，検討することとする。

§ 1.6 実験結果の考察

1) 初速度式

回分式反応法をとっているから，反応時間の経過とともに一酸化炭素圧，原料濃度，組成等に変化が起り，時間を変数として含む速度式では解析が複雑となるので，初速度におよぼす条件の影響を調べることにする。この初速度式の求め方は，以下に示すごとくである。

すでに § 1.5 で述べたように，気相中にリン酸は存在しないから，この反応は液相で進行するものと考えられ，メタノールは (1.6.1) 式の示すようにエーテルおよび水と化学平衡に，またそれらはそれぞれ溶解平衡にあり，このうち溶解メタノールが (1.6.2) 式の示すように溶解一酸化炭素と反応するものとする。



ここで、(1.6.3) 式による酢酸メチルの生成が考えられるが、三フッ化ホー素触媒による場合シメチルエーテルからの酢酸メチルの生成速度は、メタノールからの酢酸生成速度の $\frac{1}{40}$ であることが報告¹¹⁾ されており、リン酸触媒の場合もメチルカチオン生成による同じ反応機構と考えられるから、(1.6.3) 式の反応は無視し得る。また、§ 1.5 で述べたごとく、メタノールの脱水平衡はメタノールを充てんすると直ちに完成するものとみてよい。

速度が溶解一酸化炭素および溶解メタノールの濃度のおのおのの一次であるとする、初速度は次のように表現される。

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_0 = k f_{\text{CO}} \left(\frac{N_{\text{ml}}}{V_1} \right)_0$$

あるいは

$$\left(\frac{dy}{dt} \right)_0 = k f_{\text{CO}} \left(\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}} \right)_0 \dots\dots\dots (1.6.4)$$

ただし、 $[A] = N_{\text{mo}} y / V_1$ 、 $y = N_a / N_{\text{mo}}$ 、 N_{mo} = 充てんメタノール (mole)、 N_a = 酢酸 (mole)、 V_1 = 液相容積 (l)、 N_{ml} = 溶解メタノール (mole)、 f_{CO} = 一酸化炭素のフュガシティ (atm)

以下に $N_{\text{ml}} / N_{\text{mo}}$ を求める計算の順序を示す。

§ 1.5 において述べた基礎実験の結果を用いると、気液平衡関

係は次のようになる。

i) ジメチルエーテルに関して

$$(1.5.4) \text{ 式 } \left(\frac{N_{e1}}{N_p} \right) = \alpha P_e \text{ より}$$

$$N_{e1} = \alpha N_p \left(\frac{Z_e R T}{V_f} \right) N_{eg} \dots\dots\dots (1.6.5)$$

たゞし, N_{e1} = 溶解エーテル (mole), N_p = リン酸 (mole),
 α = ヘンリー定数 (atm^{-1}), P_e = 気相中エーテル分圧 (atm),
 N_{eg} = 気相中エーテル (mole), V_f = 自由空間 (l), Z_e = エー
 テルガスの圧縮係数

ii) 水に関して

(1.5.1) 式の右辺の ϕ のうち, 水の全モル数は充てん時のリン
 酸中の含水量と, メタノールの脱水反応で生じた水との和である。

したがって, 水に関しては次のようになる。

$$\begin{aligned} P_w &= A \left\{ \frac{N_{wo} + (N_{e1} + N_{eg})}{N_p} \right\} \\ &= A \left\{ \frac{N_{wo}}{N_p} + \left(\frac{\alpha Z_e R T}{V_f} + \frac{1}{N_p} \right) N_{eg} \right\} \dots\dots\dots (1.6.6) \end{aligned}$$

たゞし, P_w = 水蒸気圧 (atm), N_{wo} = 充てんリン酸中の含水量
 (mole), A = (1.5.1) 式の定数

iii) メタノールに関して

$$(1.5.3) \text{ 式 } \frac{P_m}{(N_{m1}/N_p)} = a P_m + b \text{ より}$$

$$N_{mg} = a_o N_{mg} N_{m1} + b_o N_{m1} \dots\dots\dots (1.6.7)$$

たゞし， a ， b はともに溶解に関する定数， $a_o = a/N_p$ ， $b_o = bV_f/(Z_m RT N_p)$ ， N_{ml} =溶解メタノール (mole) N_{mg} =気相中のメタノール (mole)， P_m =気相中メタノール分圧(atm)， Z_m =メタノールガスの圧縮係数
メタノールの脱水反応の平衡 (1.5.6) 式と (1.6.5) および (1.6.6) 式より

$$K_p = Z(v_f) \frac{N_{eg}^{1/2} (A_1 + A_2 N_{eg})^{1/2}}{N_{mg}} \dots\dots (1.6.8)$$

たゞし， $Z(v_f) = (Z_e/Z_m) [V_f/(RT)]^{1/2}$ ， $A_1 = N_{mo}/N_p$
 $A_2 = A [(\alpha Z_e RT/V_f) + (1/N_p)]$

これより

$$N_{eg} = -R \pm (R^2 + KN_{mg}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (1.6.9)$$

たゞし， $R = A_1/2$ ， $K = K_p^2 / (A_2 Z^2(v_f))$

$t = 0$ において，物質収支については次の関係があり

$$N_{mo} = N_{ml} + N_{mg} + 2(N_{eg} + N_{el})$$

これに (1.6.5) 式を代入すると

$$N_{mo} = N_{ml} + N_{mg} + G N_{eg} \dots\dots\dots (1.6.10)$$

たゞし， $G = 2 [(\alpha Z_e RT/V_f) + 1]$

(1.6.9) 式と (1.6.10) 式とから， N_{mg} は

$$N_{mg} = \frac{1}{G^2 K - 1} \left\{ - (N_{mo} + RG - N_{ml}) \pm [(N_{mo} + RG - N_{ml})^2 - (G^2 K - 1) (R^2 G^2 - N_{mo} + RG - N_{ml}^2)]^{1/2} \right\} \dots\dots\dots (1.6.11)$$

となるが、 $1/2$ 剰の項を次のように近似する。

まず、これを整理すると

$$\begin{aligned} \left[\right]^{1/2} &= GK^{1/2} N_{mo} \left\{ 1 + \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)^2 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} - 2 \frac{N_{ml}}{N_{mo}} - 2 \frac{RG}{N_{mo}} \cdot \frac{N_{ml}}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2} \right\}^{1/2} \\ &= GK^{1/2} N_{mo} \left(1 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)^2 - 2 \left(1 + \frac{RG}{N_{mo}} \right) \frac{N_{ml}}{N_{mo}}}{1 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2}} \right\}^{1/2} \\ &\dots\dots\dots (1.6.12) \end{aligned}$$

前節の基礎実験からして、本実験範囲では $0.1 \leq N_{ml}/N_{mo} \leq 0.25$ とみなしてよく、これと本項最後に示す表 1-6 の各与えられた条件に対応する R, G, K の値を参照して、活弧の第二項を考える。

先づ、分子について、 $2 \left(1 + \left(\frac{RG}{N_{mo}} \right) \right) \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)$ は $2 \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)$ より小さくはなく、したがって

$$0.2 \leq 2 \left(1 + \frac{RG}{N_{mo}} \right) \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)$$

であり、 $\left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)^2$ の分子への寄与は最大 30 % 程度であるので、これを省略する。

その結果、第 2 項は

$$\frac{2 \left(1 + \frac{RG}{N_{mo}} \right) \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)}{1 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2}} \leq \frac{1}{5}$$

となるので、 $\{ 1 + \text{第 2 項} \}^{1/2}$ を展開し、一次の項までとり整理すると次式 (1.6.13) となる。

$$\left[\right]^{\frac{1}{2}} = G K^{\frac{1}{2}} H \left(N_{m0} - \frac{P}{H^2} N_{m1} \right) \dots \dots \dots (1.6.13)$$

$$\text{たゞし, } H = \left\{ 1 + 2 (RG/N_{m0}) + \left[R^2 / (K N_{m0}) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$P = 1 + (RG/N_{m0})$$

したがって, (1.6.11) 式は

$$N_{mg} = f_0 N_{m0} + f_1 N_{m1} - f_2 \dots \dots \dots (1.6.14)$$

$$\text{たゞし, } f_0 = (G H K^{\frac{1}{2}} - 1) / (G^2 K - 1)$$

$$f_1 = \left[1 - (G K^{\frac{1}{2}} P / H) \right] / (G^2 K - 1)$$

$$f_2 = (RG) / (G^2 K - 1)$$

(1.6.7) 式に (1.6.14) 式を代入すれば, N_{m1} は

$$\begin{aligned} N_{m1} = \frac{1}{2} a_0 f_1 \left\{ - (a_0 f_0 N_{m0} + b_0 - a_0 f_2 - f_1) \right. \\ \left. + \left[(a_0 f_0 N_{m0} + b_0 - a_0 f_2 - f_1)^2 - 4 a_0 f_1 (f_2 - f_0 N_{m0}) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ \dots \dots \dots (1.6.15) \end{aligned}$$

したがって, 初速度の近似式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy}{dt} \right)_c = k f_{co} \left\{ \frac{1}{2 a_0 f_1 N_{m0}} \left[- \overline{a_0 f_0 N_{m0} + b_0 - a_0 f_2 - f_1} \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\overline{a_0 f_0 N_{m0} + b_0 - a_0 f_2 - f_1}^2 - 4 a_0 f_1 \overline{f_2 - f_0 N_{m0}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \\ \dots \dots \dots (1.6.16) \end{aligned}$$

370°Cにおけるメタノールの脱水平衡定数 $K_p = 2.3$, メタノールの溶解平衡に関する定数 $a = 2.9$, $b = 106$ (atm), エーテルのそれに関する定数 $\alpha = 0.001$ (atm⁻¹), および水蒸気圧に関する定数 $A = 30$ を用いて, 速度式 (1.6.16) 式に含まれる定数項を計算すると表 1-6 に示すごとくになる。

表 1 - 6 速度式に含まれる各項の計算値

与えられた条件			与えられた条件のうち N_{mo} に依存しない項						N_{mo} に依存する項			
$\frac{N_{wo}}{N_p}$	N_p (mol)	N_{mo} (mol)	G	$R \times 10^{-1}$	$K \times 10$	$f_2 \times 10^{-3}$	$a_0 \times 10$	b_0	H	P	$f_0 \times 10^{-1}$	$-f_1 \times 10^{-1}$
0.96	0.125	0.125	2.11	0.569	1.40	0.196	2.32	1.95	1.71	1.95	2.04	1.30
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.40	1.48	1.64	1.19
		0.50	"	"	"	"	"	"	1.22	1.24	1.40	1.14
	0.25	0.15	2.24	1.01	1.86	2.46	1.16	0.90	2.00	2.51	1.99	1.20
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.67	1.90	1.65	1.08
		0.50	"	"	"	"	"	"	1.38	1.45	1.42	1.00
	0.375	0.125	2.38	1.51	2.87	2.23	0.773	0.561	2.61	3.87	2.00	0.241
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.97	2.44	1.50	0.913
		0.526	"	"	"	"	"	"	1.56	1.72	1.17	0.442
2	0.25	0.25	2.24	2.23	1.86	4.45	1.16	0.90	2.22	3.00	2.24	1.32
4	0.25	0.25	2.24	4.47	1.86	11.0	1.16	0.90	3.03	5.00	3.08	1.63

2) 初速度式による検討

前項で得た初速度式 (1.6.16) を用いて, 実験結果に対する検討を行ない, これが実験事実を定量的によく説明するものであることを以下に示す。

初速度の求め方: 初速度をもって論議するために, 正確な初速度の値を必要とするが, これには実測の時間(t)ー収率(y)曲線を $y = at^2 + bt$ なる関数で表現して, これの $t = 0$ における微係数をもって初速度の値とした。

§ 1.4 に示した 7, 8, 10 の各図から得た a, b の値および初速度の値を表 1-7 に掲げた。

表 1-7 定数 a, b および初速度の値

項目 参照図	反 応 条 件	-a $\times 10^5$	b $\times 10^3$	(dy/dt) ₀ $\times 10^3$	適 用 範 囲
圧力の影響 図 1-8	CO 圧 820 atm	5.11	10.8	10.8	70min. まで
	" 580 "	3.40	7.04	7.04	"
	" 500 "	2.75	4.78	4.78	"
温度の影響 図 1-7	温 度 390°C	11.1	168	168	70min. まで
	" 370	3.4	7.04	7.04	"
	" 350	2.28	3.58	3.58	"
	" 330	0	1.20	1.20	"
充てん量の影 響 図 1-10 (I)(II)(III)	Np= { MeOH(mol) 0.125 0.125 { 0.25 (mol) 0.50	1.0	6.50	6.50	60min. まで
		0.1	4.10	4.10	"
		0	2.00	2.00	50min. まで
	Np= { MeOH(mol) 0.25 { 0.15 (mol) 0.25 0.50	3.9	9.00	9.00	60min. まで
		3.4	7.04	7.04	"
		2.6	4.20	4.20	"
	Np= { MeOH(mol) 0.375 { 0.125 (mol) 0.25 0.526	1.50	1.50	1.50	50min. まで
		2.5	8.5	8.5	"
		0	4.0	4.0	"

注. 実験式 $y = at^2 + bt$

y = 生成酢酸 (mol) / 充てんメタノール (mol)

t = 時間 (min)

圧力の影響に対する検討：図 1-17 に示すように，初速度は一酸化炭素のフュガシティの一次に比例していることがわかり，(1.6.16) 式の表現は正しく実験事実を説明している。

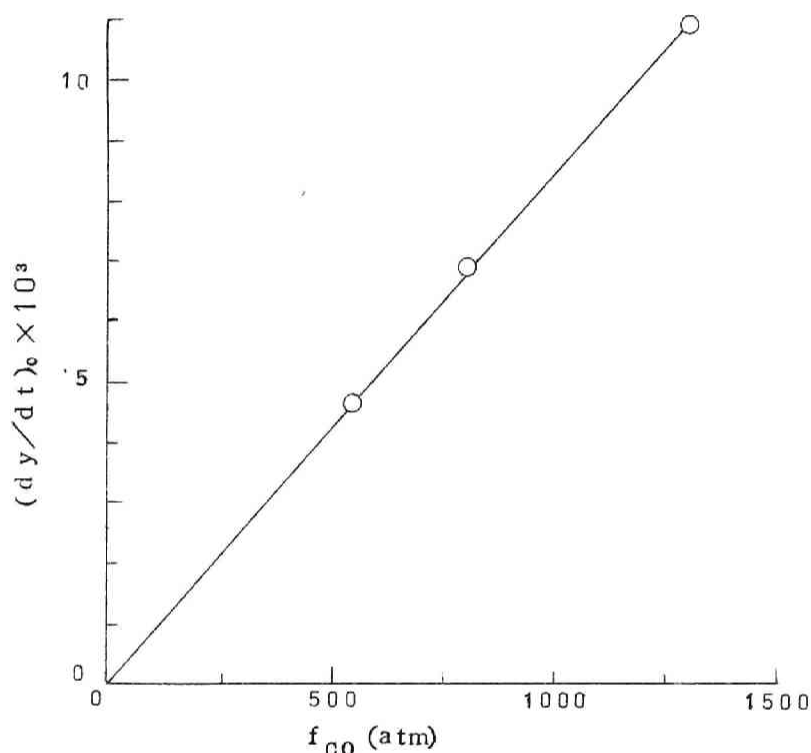


図 1-17 初速度におよぼすCO圧の影響

ただし，一酸化炭素の300℃および400℃のフュガシティは，A. Michels¹²⁾ および横山武一の著書の一酸化炭素の圧縮係数の値より計算した。その結果を次頁図 1-18 に示すが，これによると300℃と400℃においては300℃と400℃では一酸化炭素のフュガシティはかわっていないので，本実験の温度範囲300℃～390℃においては300℃のフュガシティを使用して差しつかえない。

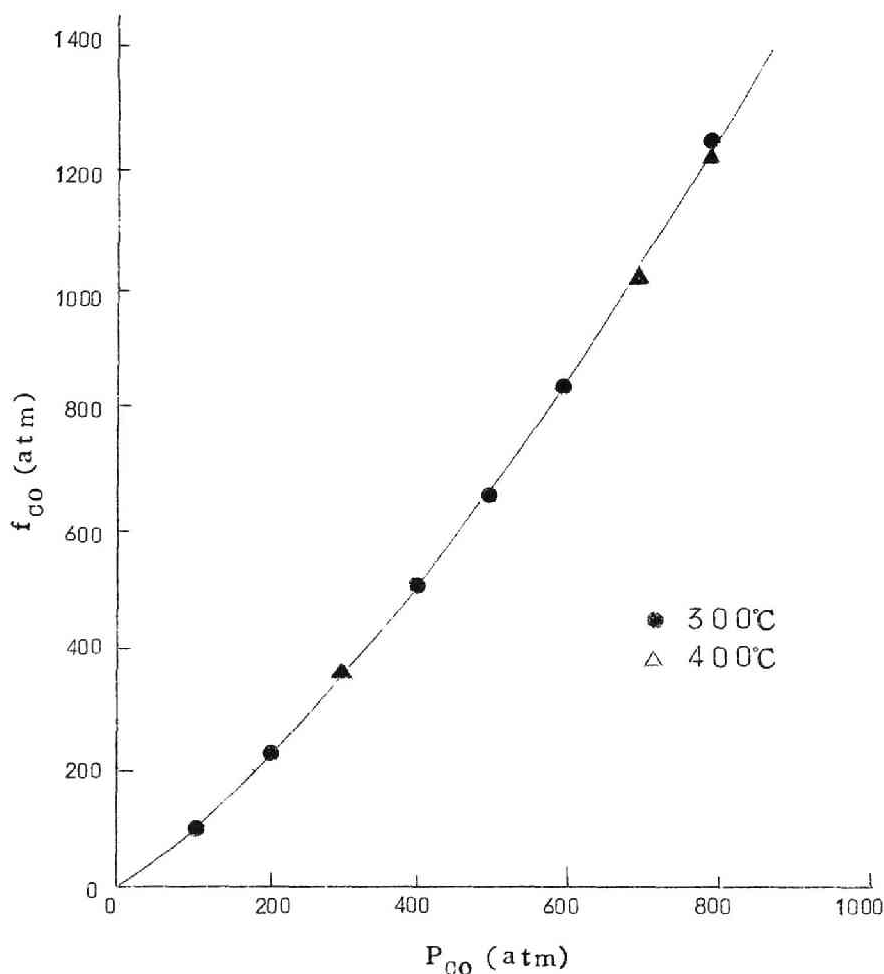


図 1-18 一酸化炭素のフュガシテ

注. f_{CO} の算出法は、次式にしたがって行なった。

$$\ln \frac{f_{CO}}{P_{CO}} = \int_0^P \frac{Z_{CO} - 1}{P_{CO}} dP_{CO}$$

Michels¹²⁾ による圧縮係数を利用して、この式の右辺を図式積分をして求め、フュガシテを算出した。

なお、上式において f_{CO} はフュガシテ、 P_{CO} は圧力、 Z_{CO} は圧縮係数を表わす。

リン酸およびメタノール充てん量の影響：リン酸およびメタノール充てん量の速度におよぼす影響に関する検討の結果は、図 1-19 および次頁表 1-8 に示すとおりである。

すなわち、 $(dy/dt)_e / f_{CO}$ を溶解メタノールの計算値に対して点綴したものが図 1-19 であり、最大 10 % 程度の不一致はあるが、実験の精度および速度式の近似を考えれば、両者の間には (1.6.16) 式で表わされる直線関係があることがわかる。

この図から、370℃における速度定数 k の平均値として、7.5

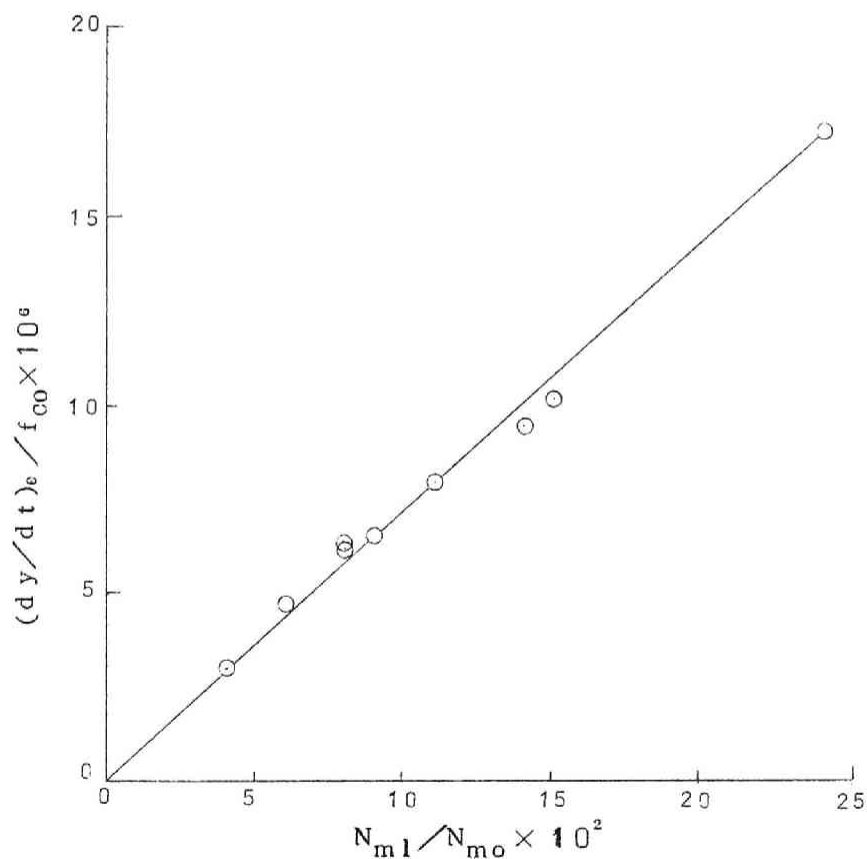


図 1-19 メタノールおよびリン酸の充てん量の影響
に対する検討 反応温度 370℃

$\times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ を得る。

表 1-8 メタノールおよびリン酸充てん量の影響

温度 370°C

反 応 条 件				計 算 値		$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0$	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0$
P_{CO} (atm)	f_{CO} (atm)	充てん H_3PO_4 (mol)	充てん MeOH (mol)	溶 解 MeOH $\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}}$ (mol)	$\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}}$	$\times 10^3$	$\frac{f_{\text{CO}}}{\times 10^6}$
680	1000		0.125	0.010	0.08	6.5	6.5
596	840	0.125	0.25	0.014	0.06	4.0	4.8
500	660		0.50	0.019	0.04	2.0	3.0
660	960		0.15	0.021	0.14	9.0	9.4
580	800	0.25	0.25	0.027	0.11	7.0	8.8
515	670		0.50	0.038	0.08	4.2	6.3
606	860		0.125	0.030	0.24	15.0	17.4
600	840	0.375	0.25	0.039	0.15	8.5	10.1
476	610		0.526	0.046	0.09	4.0	6.4

添加水の影響：計算結果は表 1-9 に示すとおりで、この範囲の添加水の影響の認められないという実験結果と一致している。

表 1-9 添加水の影響に対する検討

温度 370°C

$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol})}{N_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{mol})}$	* P_{CO} (atm)	充てん MeOH $\frac{N_{\text{mo}}}{N_{\text{ml}}}$ (mol)	計算値 $\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}}$	$k = 7.5 \times 10^{-5} (\text{atm}^{-1} \text{min}^{-1})$ を用いて $(dy/dt)_0$ を計算
1	580	0.25	0.112	7.0×10^{-3}
2	580	0.25	0.128	7.7×10^{-3}
3	580	0.25	0.136	8.1×10^{-3}

* $P_{\text{CO}} 580 \text{ atm} \Rightarrow f_{\text{CO}} 800 \text{ atm}$

充てんメタノール (N_{mo}) に対する溶解メタノール (N_{ml}) の割合 $N_{\text{ml}}/N_{\text{mo}}$ がほぼ一定であり、しかも実測による速度も変らないという事実は、リン酸の触媒能がこの程度の添加水による濃度

低下によって影響されないことを示し，また添加水による蒸気圧の増加のメタノールの平衡割合に及ぼす影響がほとんどないのは， $K_p=2.3$ というかなり大きい平衡定数のためにその変化が小さいからとして了解し得る。

温度の影響：予備実験の結果から，メタノールの脱水平衡定数は $350^{\circ}\text{C} \sim 370^{\circ}\text{C}$ で 2.3 であり，またメタノールおよびエーテルの溶解度は $350^{\circ}\text{C} \sim 370^{\circ}\text{C}$ ではあまり差がないことがわかっているので，本実験の $330^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C}$ の範囲では $K_p=2.3$ ，メタノールの溶解平衡定数 $a=2.9$ ， $b=109$ (atm)，エーテルの溶解平衡定数 $\alpha=0.001$ (atm $^{-1}$) として計算して差しつかえないであろう。このように考えて速度定数を算出し，この結果を表 1—10 に，またアレニウスプロットを次頁図 1—20 に示す。これより本反応の活性化エネルギーとして， 27 Kcal mol^{-1} を得る。

表 1—10 温度の影響

充てん MeOH 0.25mol, 85wt %H₃PO₄ 0.25mol

項目 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	P_{co} (atm)	f_{co} (atm)	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0$ $\times 10^3$	計 算 値	
				$\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}}$	k (atm $^{-1} \text{ min}^{-1}$)
330	550	740	1.20	0.092	1.76×10^{-5}
350	580	800	3.58	0.100	4.47×10^{-5}
370	580	800	—	—	$*7.5 \times 10^{-5}$
390	590	840	16.8	0.116	17.2×10^{-5}

* 図 1—19 の結果

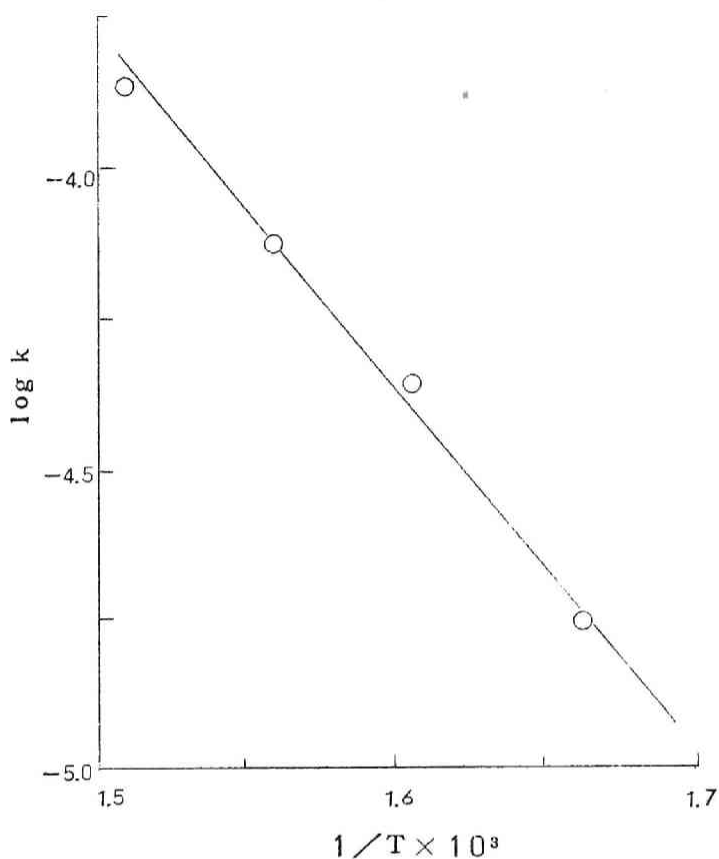
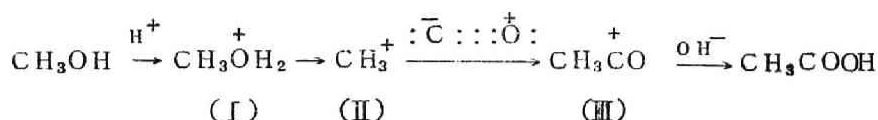


図 1-20 速度定数の温度変化

反応機構：直接実験的証明はないが，本反応は次に示すように液相においてイオン反応的に進行するものである¹⁴⁾と考えるのが妥当であろう。すなわち，酸触媒存在下でメタノールは，(I)なるイオンを生じ，これからメチルカチオン(II)を生成し，これが一酸化炭素^{*}と反応してアセチルカチオン(III)となり，ついで OH^- と反応して酢酸を生成するものと考えられる。

*注 C. A. Coulson "Valence" p. 223 (1961)によれば，一酸化炭素は
 $\text{:}\ddot{\text{C}}::\overset{+}{\text{O}}\text{:}$ なる構造で示されるものの寄与が一番大きい。



この機構を前提とすると，前記の結果から本反応の律速段階はメチルカチオンと一酸化炭素とが反応してアセチルカチオンを生成するところであると推論し得る。

§ 1 . 7 総 括

メタノールおよび一酸化炭素を原料とするリン酸蝕媒による酢酸の高圧合成に関する速度論的研究を行ない，次の諸点を明らかにした。

1) 本反応は，メタノールの一部が脱水しジメチルエーテルと気相で平衡にあり，これと溶解平衡にあるリン酸中のメタノールが，溶解した一酸化炭素と反応することによって進行するものであり，その速度はこれらのおおのの液中濃度の一次に比例する。

すなわち，本反応の速度式は次式のように表わされる。

$$\frac{d y}{d t} = k f_{\text{CO}} \left(\frac{N_{\text{ml}}}{N_{\text{mo}}} \right)$$

たゞし， y = 生成酢酸 (mol) / 充てんメタノール (mol)

t = 時間 (min)

f_{CO} = 一酸化炭素のフュガシティ (atm)

N_{ml} = 液中メタノール (mol)

N_{mo} = 充てんメタノール (mol)

この速度式は，一酸化炭素圧，メタノール，リン酸および水の充てん率などの条件の反応速度におよぼす影響を定量的に説明し得る。

370℃における速度定数は $7.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり，活性化エネルギーとして $27 \text{ Kcal mole}^{-1}$ を得た。

2) 一酸化炭素圧600 atmにおいて，メタノール0.25 mole，85 wt%リン酸0.25mole充てんして，330℃～390℃の範囲にわたって反応温度の影響について検討し，本合成反応に対して温度が微妙な影響をおよぼし，370℃以下では物質収支が完全であるが，390℃以上では酢酸やメタノールの複雑な分解が生ずる。

したがって，本反応の最適温度は370℃である。

3) リン酸量が一定であれば，水をリン酸量に対して3倍モル量加えてその濃度を低下させても，速度にほとんど影響がない。

この事実と，計算値 N_{m1}/N_{m0} がほとんど一定であるということから，リン酸の触媒能はこの程度の濃度低下によっては影響されないことを示し，また添加水による蒸気圧の増加のメタノールの平衡割合におよぼす影響もほとんどない。

4) オルソ，ピロ，メタ，の三種のリン酸中，ピロリン酸が使用モル当りでは，最も触媒能が高いが，リン酸重量当りでは有利ではなく，またメタリン酸には触媒能がない。

引 用 文 献

- 1) Atmosph, Nitrogen Corp, U.S.P. 1953905 (1931)
U.S.P. 2030048 (1931)
du Pont, U.S.P.1979450 (1931), U.S.P.1979518
(1934), U.S.P. 2135413 (1935)
Brit. Celanese Corp. B.P.283989 (1926), B.
P. 337053 (1929)
- 2) D.V.N.Hardy, J.Chem. Soc., 1335 (1934)
- 3) A.D.Sigh and N.W.Krase, Ind.Eng.Chem., 27 909
(1935)
- 4) H.Meyer, "Nachweiss und Bestimmung org. Ver-
bind" S.98 (1933), Verlag von Julius
Springer, Berlin.
- 5) J.F.Walker, "Formaldehyde" p.395 Reinhold
Pub.Corp. N.Y. (1953)
- 6) 加藤, 原, 藤沢, 塚田, 分析化学 4 84 (1954)
- 7) N.A.Lange, "Hand-book of Chemistry" p.1446,
1447 10th Edit, McGraw-Hill Book
Comp. Inc., (1961)
- 8) A.E.Handloss and A.C.Nixon, Ind. Eng. Chem.,
48 1960 (1956)
- 9) B.J.Fontana, J.Amer. Chem. Soc. 73 3348
(1951)
- 10) R.C.Reid and T.K.Sherwood, "The properties of
Gases and Liquid" McGraw-Hill Book

Comp. Inc., (1958)

- 11) 岡本暢也, 学位論文 京都大学工学部 (昭 32 年)
- 12) 横山武一, “高圧化学技術” p. 159, (化学工学講座第 9 卷), 共立出版社 (1936)
- 13) P.H. Emmett, “Catalysis” V. p. 13 Reinhold Pub. Corp., (1957)

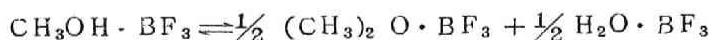
第2章 メタノールと一酸化炭素を原料とし 三フッ化ホー素触媒による高压酢酸合成

§ 2 . 1 緒 言

メタノールと一酸化炭素とから酢酸を合成する反応に対して，最も有効な触媒にあげられるものの一つに三フッ化ホー素があり，これを用いた合成法に関する報文としては，du Pont の特許公告¹⁾ および岡本氏による学術的報告²⁾ があるのみである。これらの報文の概要について述べると次のとおりである。

du Pont の特許公告の記載によれば，次の各場合とも反応時間については不明であるが，(i)メタノール・三フッ化ホー素（モル対モル）複合体（ $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ ）を原料として温度 200°C ，一酸化炭素圧 700 atm の条件下で 67% の収率を，(ii)メタノール・三フッ化ホー素複合体とこれの 3 倍モル量の水を加え温度 260°C ，一酸化炭素圧 700 atm の条件下で 75% の収率を得ている。

岡本氏は，メタノール・三フッ化ホー素複合体および水・三フッ化ホー素複合体（ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ）を使用して温度 $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 一酸化炭素圧 $500 \sim 1000\text{ atm}$ の条件下で速度論的研究を行ない，メタノール・三フッ化ホー素複合体は高温下で



なる脱水反応をし，この脱水平衡にあるメタノール・三フッ化ホー素と溶解一酸化炭素とにより液相で



のごとくに進行して酢酸を生成するものであり、その速度は脱水平衡にあるメタノール・三フッ化ホー素複合体の濃度と一酸化炭素のフュガシティのおおののに関して一次であることを明らかにしている。

以上に紹介した二報文にはメタノールと三フッ化ホー素はモル対モルで使用されているが、このようにモル対モルの三フッ化ホー素の存在することが本反応に絶対必要か否かということが問題となる。もし、そうであるならば三フッ化ホー素がメタノールに対して量論値以下の場合、メタノール、シメチルエーテル、水および酢酸の奪い合いの結果、100%の反応達成から全く反応しない場合の色々な可能性があるわけである。そこで、本章ではこの点を明きらかにするために、 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ なる系を触媒として採用し、速度論的研究を行なった。この結果について以下に述べる。

§ 2. 2 実 験 法

1) 反 応 装 置

本章の研究に用いられた高圧反応管、圧縮機、電気炉、振とう台は第1章のものと同一であるので、これらについての説明は省略する。

2) 原料およびその調整法

a) 一酸化炭素

第1章に述べた製造法に同じ。

b) メタノール

第1章の実験において用いたものと同一。

c) $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ および $4\text{MeOH} \cdot \text{BF}_3$

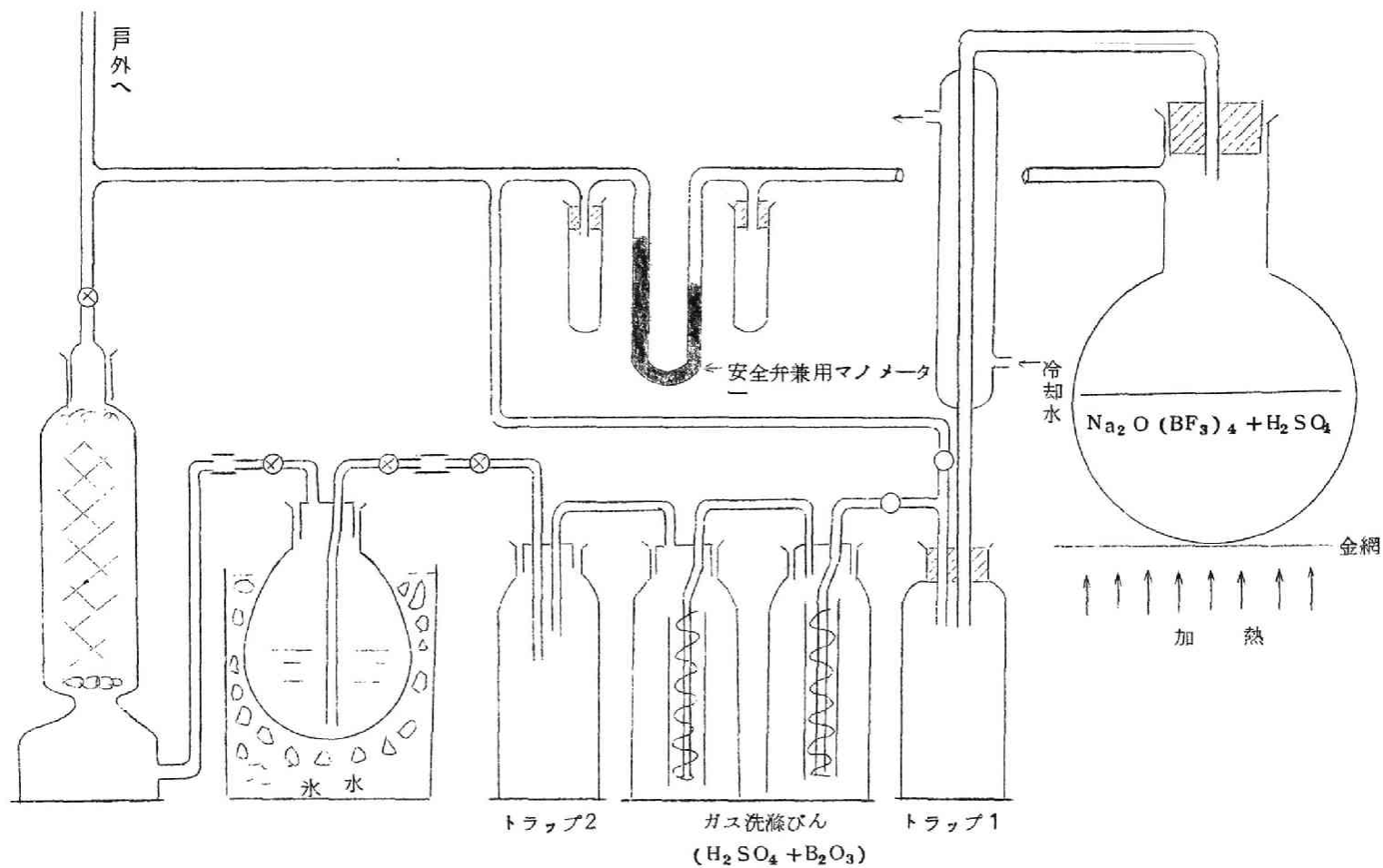
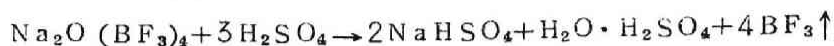


図 2 - 1 BF_3 発生装置

三フッ化ホー素の製造法としては種々の方法³⁾があるが、筆者は市販のネオボーン (Neo-Born, $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{BF}_3)_4$) を熱濃硫酸で分解する方法を採用した。この製造法は、次のような化学式によって示すことが出来る。



三フッ化ホー素の発生装置および吸収装置の概略図は、前頁図2-1に示した。

ネオボーン約1Kgと濃硫酸1.5ℓを混合し、内容約3ℓのコルベンに入れ、徐々に加熱し三フッ化ホー素を発生せしめた。生成した三フッ化ホー素を、濃硫酸に約1/10重量の無水ホー酸を加えた2個の市の瀬洗鉢びんを通過せしめて水分を除いた。無水ホー酸を乾燥用硫酸中に加えたのは、三フッ化ホー素の硫酸中への溶解をなくするためである。

このようにして発生させた三フッ化ホー素を図示の装置を用いて、約5℃に冷却しつつメタノール、あるいは水にモル対モルにまで吸収させた。吸収した三フッ化ホー素の量は重量増加によって求めた。

こうして得たメタノール・三フッ化ホー素複合体 ($\text{MeOH} \cdot \text{BF}_3$) または水・三フッ化ホー素複合体 ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$) を適宜メタノールまたは水で希釈し、 MeOH (または H_2O) : BF_3 がモル比で4:1になるように調整した。(以後、 $4\text{MeOH} \cdot \text{BF}_3$ または $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ のように略記する)

3) 実験操作

前項において述べた方法にしたがって製造した $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ およびメタノールの所定量を内容133ccの高圧反応管に充てんし、第1章§1.2で既述したごとく高圧ガス漏洩防止の手段を施したのちに、反応管内の空気を一酸化炭素で置換して一酸化炭素を圧縮機で必要圧まで圧入した。その後、振とう台上の電気炉に装てんし

て加熱および振とうを開始し，約 1 hr で所定の反応温度まで昇温し，一定の反応時間後直ちに反応管を電気炉より抜き出して強制空冷した。しかるのちに，未反応ガスを放出し，上部蓋板を取りはずし，管内の液状生成物を十分な水洗を行ないつつ定量的に取出し，正確に一定容積としたものを分析試料とした。

4) 生成物の分析法

反応生成物に含まれるものは，目的物質である酢酸のほかに，未反応のメタノール，ジメチルエーテル，ごく少量の酢酸メチルおよび触媒である三フッ化ホー素である。これらの分析法について以下に述べる。

a) 酢酸の定量

酢酸—水—三フッ化ホー素より酢酸を定量する方法は，岡本氏⁴⁾により確立された水蒸気蒸留法によった。三フッ化ホー素（以後 BF_3 と記す）と複合体を作っている物質を水で希釈して蒸留すると， BF_3 は一部フッ化水素と，ホー酸などになると考えられ，これを水

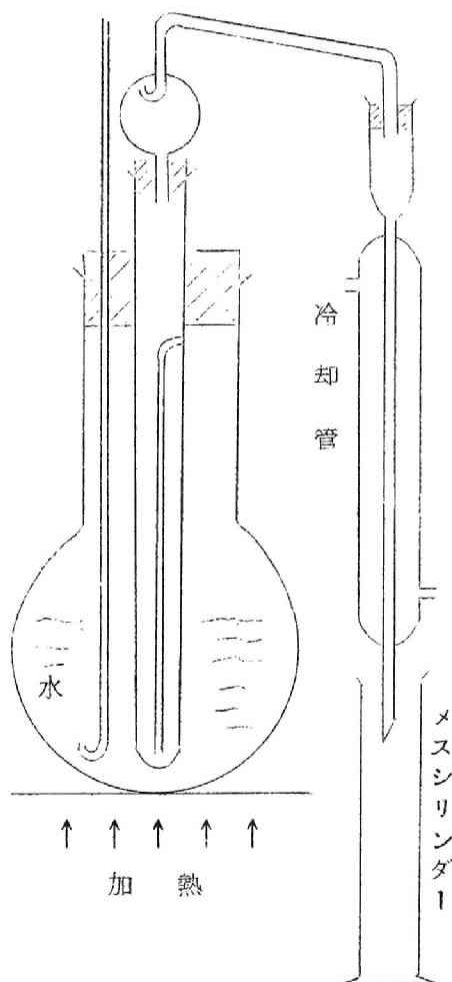


図 2-2 水蒸気蒸留装置

蒸気蒸留すると留出する酸はきわめて少量で留出液の酸度はほぼ一定であり，酢酸の水溶液を水蒸気蒸留すると，留出液 400 cc までに酢酸が 99 % 以上留出することから，水蒸気蒸留で留出液が 300 cc までをアルカリで中和滴定し，300 cc 以上になってから留出液を 50 cc づつとってアルカリで滴定しながら一定の酸度を得るまで蒸留を続行し，留出液の全酸度からこの一定になった酸度を差し引いて酢酸の量を求めた。

なお，水蒸気蒸留は同一試料についても，留出酸度は留出速度により若干異なるので，水蒸気蒸留を各実験について大体同一条件で行なうことが出来るように，前頁図 2-2 に示す装置を使用した。

b) メタノールの定量

第 1 章に示した $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化法を用いてメタノールを定量した。すなわち，試料液に十分過剰の 10 % NaOH を加えて，一定量の $2\text{N} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 液中に留出させて酸化し，消費 CrO_3 量よりメタノールを定量した。

c) 酢酸メチルの定量

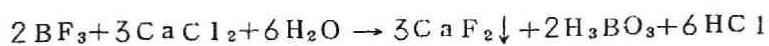
(a) の酢酸の定量の際の水蒸気蒸留の最初の留分 40.0 cc を NaOH で中和後，さらに一定量の NaOH を加えて還流冷却器を付けたフラスコ中で約 1.5 hr 加熱し加水分解後， HCl で逆滴定して消費された NaOH 量より酢酸メチルの量を決定した。

d) シメチルエーテルの定量

第 1 章 § 2.2 で述べた方法と同一であるから省略する。

e) BF_3 の定量⁵⁾

この分析法は，次に示される反応式にしたがうものである。



すなわち，生成した HCl をメチルオレンジ指示薬のもとで NaOH をもって滴定し，その量より BF_3 を決定する。 $\text{N} - \text{NaOH}$

ccは0.02260gのBF₃に相当する。

実施方法は，以下に示すとおりである。ほぼ0.01モルのBF₃に相当する試料をマイヤーに移し，大過剰の水で希釈しこれにメチルオレンジ指示薬ならびに中性にした20%CaCl₂50cc加えて90℃の温湯上で加熱し，15min毎にN-NaOHをもって滴定し，適定量が0.1cc以下になるまで継続した。

§ 2 . 3 実 験 結 果

メタノールと高圧一酸化炭素を用いて酢酸を合成する反応におよぼす温度，圧力，充てん率等の種々の因子の影響について実験を行ない，得たる結果を以下に示す。

1) 原料加熱試験

BF₃はH₂O, MeOH, AcOH, Me₂Oと常温附近で1:1あるいは1:2の複合物をつくることが知られているが，高温下でしかもBF₃の量がH₂O+MeOH+AcOHの合計の当量より少ない場合での挙動は不明である。そこでMeOH-H₂O-AcOH-BF₃系の挙動を知るために，ウイドマー精留塔による蒸留試験ならびにオートクレーブによる閉管加熱試験を行ない，次表に示す結果を得た。

表 2 - 1 原 料 加 熱 試 験

原 料 組 成	試 験 方 法 なら び に 結 果
MeOH/BF ₃ /H ₂ O/AcOH	(A) ウイドマー精留塔による常圧蒸留
0/(1/4)/1/0	H ₂ Oは100℃で約50%留出，残液0/(1/2)/1/0
1/(1/4)/1/0	H ₂ O, MeOHは63~92℃で留出
	残液0/(1/2)/1/0
0/(1/4)/1/(1/5)	AcOH, H ₂ Oは100~110℃で留出

残液 0 / (1/2) / 1 / 0

(B) オートクレープで加熱試験

(33.5°C, オートクレープ内容 133cc)

0 / (1/4) / 1 / 0

蒸気圧 25 atm (純水の場合 140 atm)

MeOH / BF₃ / H₂O / AcOH

試 験 結 果

1 / (1/4) / 1 / 0

圧 力 77 atm

(0.515^M / 0.125^M / 0.5^M / 0) 熱時拔出液相組成 熱時拔出気相組成

MeOH 21.9% 7.8% (充てん MeOH基準)

MeOMe 21.5% 48.3% (同 上)

BF₃ 96.0% 4.0% (充てん BF₃基準)

常圧蒸留の結果からすると、もっとも安定な複合物は 2 H₂O · BF₃ (d₄²⁰ = 1.63, m. p. 6°C, b. p. 59°C_{1.2 mm Hg})⁶⁾ であり、過剰の H₂O, MeOH, AcOH は BF₃ を伴わない遊離の状態で存在していることがわかる。

33.5°Cにおけるオートクレープによる閉管試験では、ほとんど全量の BF₃ が液相中に存在しており、前記の常圧蒸留の結果からすれば、BF₃ は 2 H₂O · BF₃ として過剰の水に溶解しているものと考えられる。また、メタノールは脱水反応によりエーテルを副成し、メタノールガスおよびエーテルガスは 2 H₂O · BF₃ aq. なる液相に溶解していることがわかる。

2) 触媒の寿命

触媒活性の経時変化の有無を知るために、触媒の予熱時間を変化させて、一定反応条件下 (温度 320°C, 一酸化炭素圧 800 atm, 充てんメタノール 0.5 モル) で反応を行ない、予熱時間の収率におよぼす影響について検討し、次頁表 2-2 に示す結果を得た。

表 2-2 触媒寿命の検討

温度 320°C , CO 圧 800 atm , 充てん MeOH 0.5 mol ,
 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 0.125 mol , 時間 1 hr .

項 目		実験番号		BH-2''-M*	BH-2'-M	BH-1-M	BH-5-M
予熱時間 (hr)				0	0	0	1
予熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)				0	0	320°C まで昇温し 冷却後再度使用	320
BF ₃ 含 量	予熱前 (wt%)			—	45.9	45.3	45.9
	予熱後 (wt%)			—	—	43.0	46.0
結 果	AcOH ($\frac{\text{mol}}{\%}$)			30.8	31.8	30.3	28.2
	AcOMe ($\frac{\text{mol}}{\%}$)			0.8	1.8	0.0	2.1
	MeOH ($\frac{\text{mol}}{\%}$)			34.6	35.9	37.4	34.4

注* BH-2''-Mの原料: MeOH 0.5 mol に BF_3 0.125 mol を予め吸収させ,
 これに H_2O 0.5 mol 添加

この表に示すように, 全然加熱しない触媒 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ にメタノールを加えた反応 BH-2''-M および一旦反応温度まで加熱し冷却した後の $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ を使用した反応 BH-1-M, 320°C で 1 hr 加熱冷却後の $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ を使用した反応 BH-5-M のいずれの収率にも差異は認められない。また, いずれの場合も予熱前後の BF_3 含有量は変化していない。これらのことより, 触媒寿命はかなり長いものと推定される。

予めメタノール 0.5 mol に, BF_3 を 0.125 mol 吸収させたものに水 0.5 mol 加えて行なった反応 BH-2''-M における収率は, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 0.125 mol にメタノール 0.5 mol 加えた反応における収率と同一であることより, 前項の結果すなわち BF_3 は H_2O と結合しメタノールは BF_3 を伴わずに単に液相に溶解していることを示唆するものである。

3) 圧力の影響

反応温度 335°C , 充てんメタノール 0.48 モル , および触媒としての $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 17.5g (BF_3 含量 0.125 モル) なる一定条件下において , 一酸化炭素圧の影響について検討し , 図 2-3 および表 2-3 に示す結果を得た。

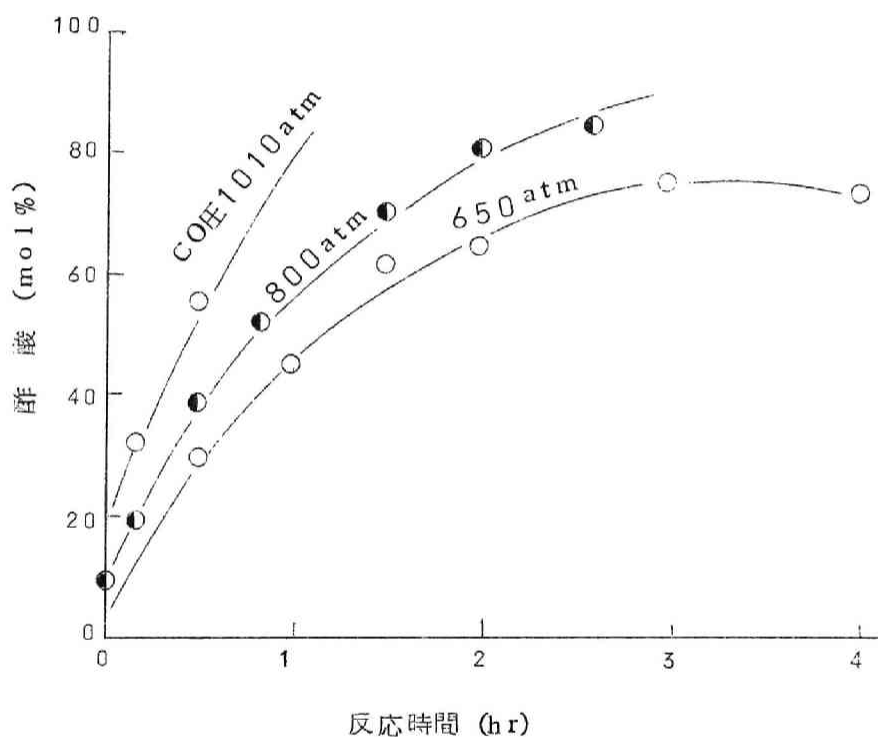


図 2-3 圧力の影響 (335°C)

また , 充てんメタノールと (酢酸 + 未反応メタノール) との差 , したがってジメチルエーテルおよび損失量の時間的経過を図 2-4 に示す。

表 2-3 一酸化炭素圧の影響

温度 335°C, 充てん MeOH 0.48 mol, BF₃ 0.125 mol.,

反応温度における		メタノール基準収支				反応原点 補正時間 -t ₀ (min)
CO 最高圧 (atm)	時間 (hr)	AcOH (mol %)	AcOMe (mol %)	MeOH (mol %)	Me ₂ O+損失 (mol %)	
650 (330)**	1/2	27.2	1.9	32.1	38.8	10.2
	1	43.0	2.0	26.4	28.6	5.7
	1 1/2	60.8	1.3	20.0	17.9 (17.2)*	8.9
	2	63.9	1.3	17.6	17.2	7.2
	3	74.1	0.7	10.3	14.6	9.8
	4	73.5	0.1	4.0	22.4	9.5
800 (390)**	0	8.2	1.1	33.7	57.0	7.7
	1/6	18.7	0.8	30.7	49.8	7.0
	1/2	38.3	0.2	34.4	27.1 (21.8)*	10.9
	1	50.6	1.0	30.5	17.9	9.6
	1 1/2	70.5	0.5	14.5	14.5	11.5
	2	80.0	1.0	13.5	5.5	8.4
	2 7/12	83.8	0.3	11.0	4.9	12.4
1010 (525)**	1/6	28.7	3.0	33.8	34.5	7.8
	1/2	51.1	4.0	27.5	17.4	7.5

注 * 印 Me₂O の実測値

** 室温初圧 (20~25°C)

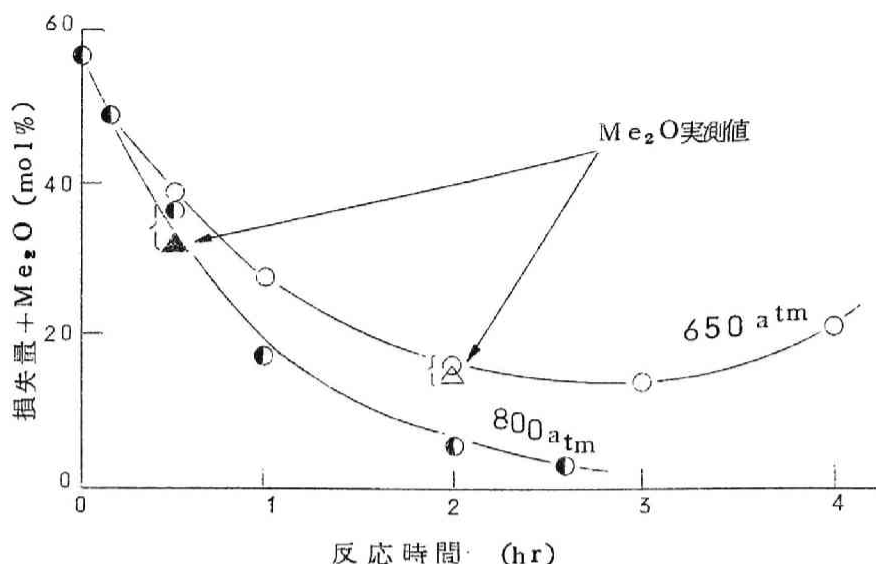


図 2-4 物質収支

収率はいずれの圧力下においても BF_3 の理論値以上の酢酸を生じているから、生成した酢酸と BF_3 とが結合して $\text{AcOH} \cdot \text{BF}_3$ なる複合体を作って BF_3 の有効率を低下させるということではなく、このことは前項 1) において述べた蒸留試験結果と一致するものである。

図 2-3 からわかるように、酸収率に最高になる時間があり、これ以上の反応時間では黒色の油状物質が副反応によっても生成し収率の低下が認められ、図 2-4 に示す損失量の時間的経過においても亦、これに対応した変化がある。すなわち、反応の前半ではジメチルエーテルの実測値と損失量とが一致することより、物質収支がほぼ完全であるが、最低点を示した後再び増加する。この損失量の増加はエーテルの増加によるとは考えられず、収率曲線の最高点を示す時間と損失量曲線の最低点を示す時間とが一致することより、生成した酢酸の分解に起因するものと考えられる。

また、図2-3に見られるごとく表示の反応時間0において既に反応が起っており、たとえば800 atm のときには9%の酢酸が生成している。この所定反応温度までの昇温中に起る反応は、本実験法のようにすべての反応物を充てんして昇温する回分式方法においては避けられないことであり、これに対する反応原点の補正をする必要がある。この補正法については、§4で詳述する。

表2-3中の反応原点補正時間（- t_0 ）とは、このことを意味し、以後の表においても同様であり、また図2-5以後に示す収率の時間的経過を示す図における反応時間は反応原点の補正を行なった時間を示す。

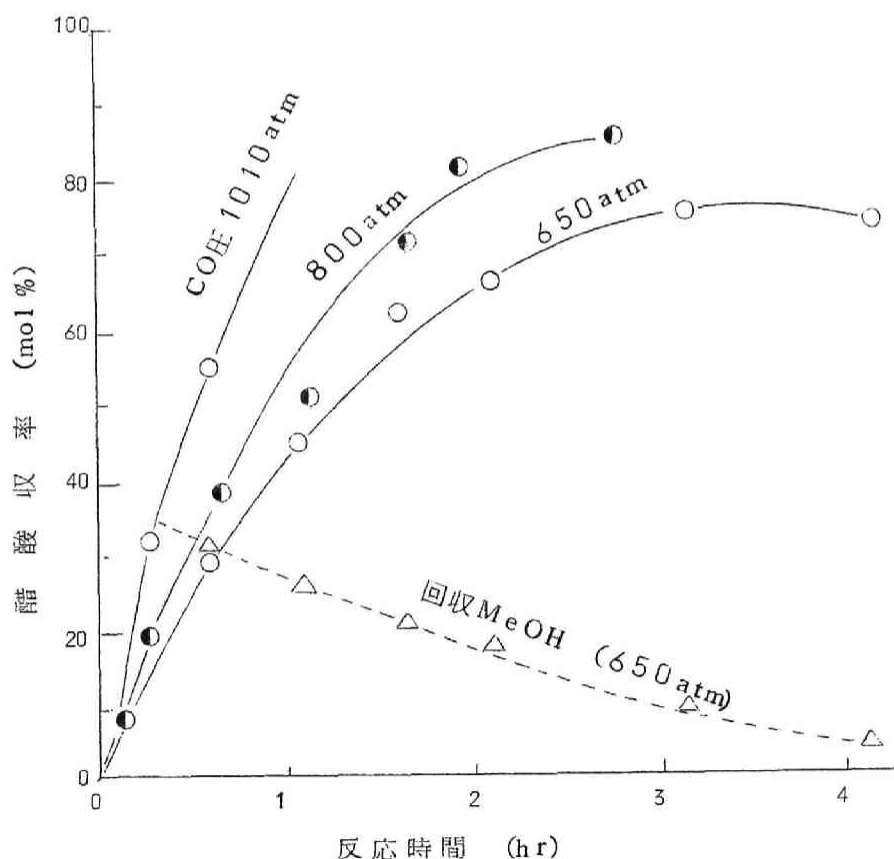


図2-5 一酸化炭素圧の影響 (33.5°C)

なお，表 2-3 中に示した一酸化炭素圧とは，室温における充てん一酸化炭素圧より以下に示す計算をして求めた温度 33.5℃において示すべき圧である。

今，室温初圧を $P_{c,r}^0$ とすると充てん一酸化炭素のモル数 n_c^0 は

$$n_c^0 = \frac{P_{c,r}^0 \cdot V_{f,r}}{A R T_0} \dots\dots\dots (1)$$

ただし，(1)において

A : 圧縮係数 (Amagat unit)

$V_{f,r}$: 室温における液相容積 [= V_0 (オートクレーブ内容積) - $V_{(4H_2O \cdot BF_3 \text{ の容積})} - V_{(MeOH \text{ 容積})}$]

T_0 : 273°K

一方，33.5℃において 100~1000 atm の範囲では，Michels⁹⁾ の実測値からすると圧縮係数 A と圧力 P との間には (2) の関係が実験式として成立する。したがって，33.5℃における一酸化炭素圧 $P_{c,max}^0$ は (3) で計算され，結果を表 2-4 の第 4 行に示した。

$$A = 2.22 + 1.25 \times 10^{-3} P \dots\dots\dots (2)$$

$$P_{c,max}^0 = \frac{2.22 \left(\frac{n_c^0 R T_0}{V_{f,r}} \right)}{1 - 1.25 \times 10^{-3} \left(\frac{n_c^0 R T_0}{V_{f,r}} \right)} \dots\dots\dots (3)$$

このようにして計算した $P_{c,max}^0$ が妥当であるか否かをメタノール圧，エーテル圧および水蒸気圧 (この三者の和を P_M とする) を含む観測された最高圧 P_{max}^{obs} と比較検討する。

表 2 - 4 最 高 圧 の 計 算

室温 (20~25℃) における充てんCO圧 (atm)		330	390	525
上記条件下でのCOの圧縮係数 (Amagat unit)		1.28	1.31	1.50
計 算 値	COの充てんモル数 n_c^0 (mol)	1.13	1.31	1.52
	335℃におけるCO圧 $P_{c,max.}^0$ (atm)	650	800	1000
	図2-3より推定した昇温中の反応量 $\Delta n_c = \Delta n_M$ (mol)	0.04	(実測) 0.05	0.10
	昇温中の反応量に相当するCO圧降下 ΔP_c (atm)	23	30	66
	昇温中の反応量に相当する P_M の降下 ΔP_M (atm)	6	7	15
	昇温中の反応を考慮した(6)による最 高圧の計算値 $P_{max.}^{cal.}$ (atm)	698	840	996
実 測 最 高 圧 $P_{max.}^{obs.}$ (atm)		700	850	1010

前述のごとく、反応時間0において10%~20%の反応がすでに起っているために、 $P_{max.}^{obs.}$ の値は昇温中の反応を考慮しないときの最高圧すなわち $P_{c,max.}^0$ と P_M^0 との和より反応分だけ小なるはずである。

昇温中に生成した酢酸量を図2-3より推定すると、 $P_{c,r.}^0$ が300 atm のとき8%、390 atm のとき9% (実測値)、525 atm のとき20%であり、モル数に換算した値を表中第5行に示し、これらに相当する ΔP_c 、 ΔP_M は(4)、(5)で計算される。

$$\Delta P_c = P_{c,max.}^0 \cdot \left(\frac{\Delta n_c}{n_c^0} \right) \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta P_M \doteq P_M^0 \left(\frac{\Delta n_M}{n_M^0} \right) \dots\dots\dots (5)$$

ただし，(4)において正確には圧縮係数の圧変動を考慮しなければならぬが， $\Delta n_c/n_c^0 < 6\%$ であるから圧変動は小さく，近似的に比例配分計算をしても十分正確であると考えてよい。

また，(5)の P_M^0 は昇温中反応しないときの P_M の値であり，充てん条件のほぼ類似している前項1)の表2-1に示した結果より77 atmを採用した。この(5)においても正しくは，脱水平衡，溶解平衡を考慮して計算すべきであるが， $\Delta n_M/n_M^0 < 20\%$ （ここで n_M^0 は充てんメタノール量）であるから，比例配分による概算をしても十分であろう。

(4)，(5)により，昇温中の反応を考慮した場合の時間0における最高圧 $P_{\max}^{\text{cal.}}$ は

$$P_{\max}^{\text{cal.}} = (P_{c,\max}^{\text{cal.}} \cdot \Delta P_c) + (77 - \Delta P_M) \dots\dots\dots (6)$$

表2-4中の第8行に示した(6)による $P_{\max}^{\text{cal.}}$ の計算値は，観測した $P_{\max}^{\text{obs.}}$ と5%以内の誤差で一致している。

この結果から，一酸化炭素の反応時間（補正）0における最高圧は，室温初圧から計算してよいことがわかり，以後の表および図に示す一酸化炭素圧とは，この値を意味する。

4) 反応温度の影響

メタノール0.5モル，触媒（ $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ）0.125モル，一酸化炭素圧800 atmの一定条件下での反応温度の影響について，320℃～360℃の範囲にわたって検討し，表2-5および図2-6に示す結果を得た。

表 2-5 反 応 温 度 の 影 響

充てん MeOH 0.50 mol, BF₃ 0.125 mol, CO 圧 800 atm,

反 応 温 度 (C)	反 応 時 間 (min)	充てんメタノール基準収支			
		AcOH (mol %)	AcOMe (mol %)	MeOH (mol %)	Me ₂ O + 損失 (mol %)
320	10	9.5	0.7	35.3	54.5
	30	18.2	0.6	34.1	47.1
	60	33.8	0.8	34.6	30.8
330	10	11.0	1.4	33.6	54.0
	30	25.7	1.6	33.6	39.1
	60	40.7	2.6	35.3	21.4
335	0	8.2	1.1	33.7	57.0
	10	19.1	1.8	31.6	47.5
	30	38.2	0.2	34.4	27.1 (21.8)*
	60	52.5	1.4	25.9	19.9
340	55	15.7	2.0	34.2	48.1
	30	37.2	2.1	32.8	27.6
	60	58.2	1.7	27.6	12.5
350	5	26.6	1.7	32.7	39.0
	30	53.1	1.6	31.7	13.6
	60	67.6	0.9	14.7	16.8
360	30	68.1	1.4	14.2	16.3

注 * Me₂O の実測値

表 2-5 において, 320℃ ~ 340℃ の温度範囲では (Me₂O + 損失) の時間的経過に最低点が見われていないが, 350℃ においては 30 min. のところで最低点を示し, 以後時間の経過とともに増加していることより, 350℃ 以上では前項 3) で述べた酢酸の分解反応が起るものと推察され, 実際 350℃ では反応後の生成

液中に黒色油脂状物質の生成がかなり認められた。

したがって、本反応の最適温度は33.5℃であると結論し得、以後の実験すなわちメタノール充てん量および触媒充てん率の影響に関する実験は温度33.5℃において行なった。

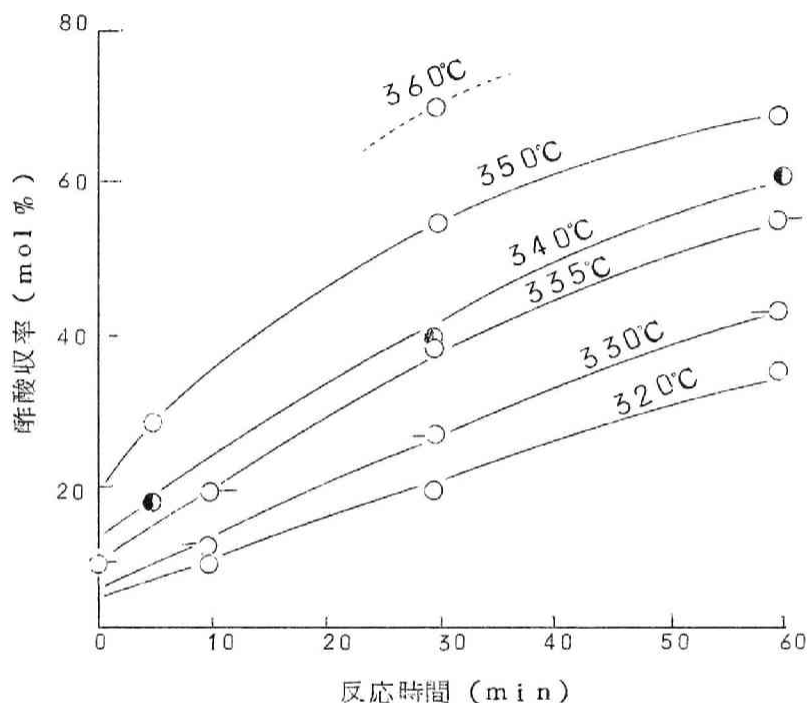


図 2-6 反 応 温 度 の 影 響

CO圧800atm, MeOH0.50mol,
BF₃ 0.125mol.

5) 4H₂O · BF₃ 充てん率の影響

反応温度は、メタノール、ジメチルエーテル両者の臨界温度以上である。そこで、本節1)で述べたごとく、BF₃-H₂O系の液相に気相中のメタノールおよびエーテルが溶解し平衡にあり、液相で反応が起るとすれば液相の容積、したがって4H₂O · BF₃の充て

ん率が反応度に影響をおよぼすはずである。

さて、液相は BF_3 と水のみからなるものと考えられる反応温度におけるこの液相の容積のオートクレープ容積に対する比を β とおき、反応温度 33.5°C 、一酸化炭素圧 800 atm 、メタノール充てん量 0.48 モルなる一定条件下で、 $4\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ の量を変えて充てん率 β の影響について検討し、表2-6および図2-7に示すとき結果を得た。

表2-6 $4\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 充てん率の影響

温度 33.5°C 、CO圧 800 atm 、充てん MeOH 0.48 mol 。

BF_3 (mol)	充てん率 β $=V_1/V_0$	反応 時間 (min)	充てんメタノール基準収支				反応原点 補正時間 $-t_0$ (min)
			AcOH (mol%)	AcOMe (mol%)	MeOH (mol%)	Me_2O + 損失 (mol%)	
0.325	0.285	5	34.4	2.5	40.5	22.6	8.8
		20	49.8	3.0	33.7	13.5	8.2
		60	82.5	1.0	12.7	3.8	7.7
0.225	0.197	15	33.3	2.6	37.5	22.6	6.0
		35	58.9	2.7	25.8	12.6	8.2
		60	76.3	1.2	16.2	6.3	9.8
0.175	0.154	10	20.7	1.4	29.5	48.6	6.6
		30	40.3	2.6	30.3	26.8	7.6
		60	66.3	1.5	19.6	12.6	9.6
0.125	0.110	10	19.1	1.8	31.6	47.5	6.5
		25	32.8	1.3	37.6	28.3	7.8
		30	38.2	0.2	34.4	27.1	10.9
		60	52.8	1.5	25.9	19.9	8.4

注. V_1 = 液相容積 ($4\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ の密度 1.20 g/cc)

V_0 = オートクレープ内容積 (133 cc)

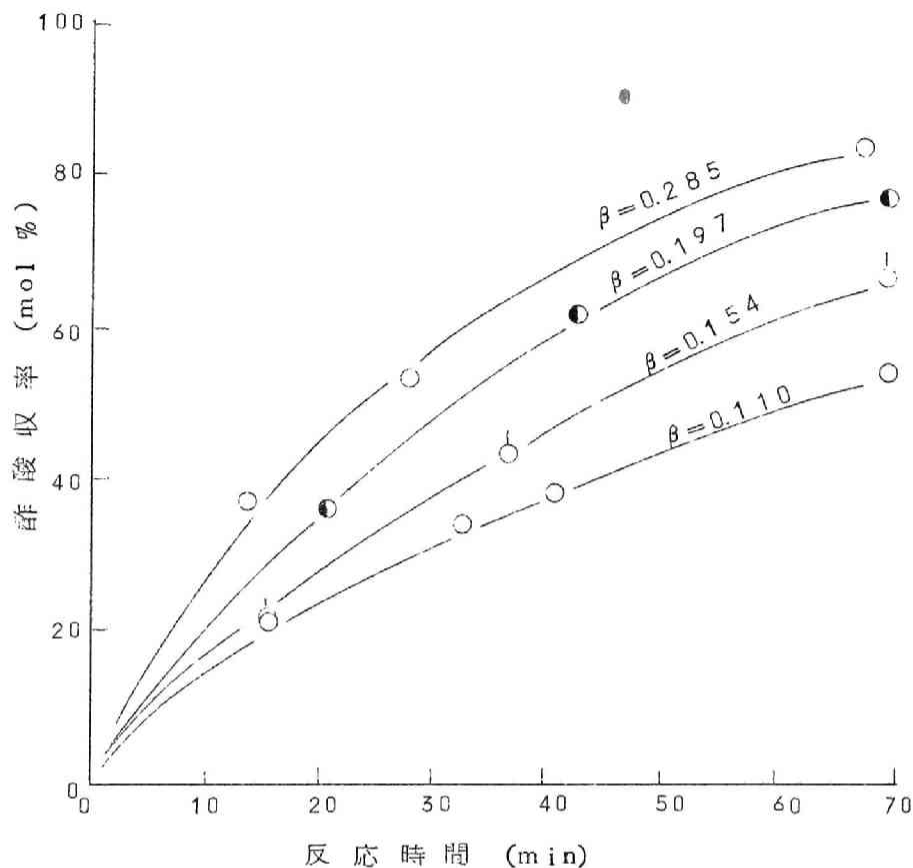


図2-7 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 充てん率 β の影響
(33.5°C , CO 圧 800 atm , MeOH 0.48 mol)

この条件において、速度は液相の量が多くなるほど大きく、液相で溶解し平衡にあるメタノールと一酸化炭素が反応していることの一つの裏付けとなる。

6) メタノール充てん量の影響

前項5)と同様、メタノール充てん量もまた反応に影響をおよぼすと考えられるから、 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 17.5 g (BF_3 含有量 0.125 mol : 12.7 cc)、温度 33.5°C 、一酸化炭素圧 800 atm の一定条件下で、メタノール充てん量を変えて実験を行ない、表2-7および図2-8

に示すような結果を得た。

表2-7 充てんメタノール量の影響

温度335°C, CO圧800 atm, BF_3 0.125 mol.

充てん Me OH (mol)	反応 時間 (min)	充てん MeOH 基準収支				反応原点 補正時間 $-t_0$ (min)
		AcOH (mol %)	AcOMe (mol %)	Me OH (mol %)	$\text{Me}_2\text{O} + \text{損失}$ (mol %)	
0.25	10	43.8	0.6	30.6	25.0	11.9
	30	67.9	1.5	15.3	15.3	9.1
0.30	10	38.8	0.9	26.5	33.8	10.3
	30	52.1	2.1	19.7	28.9	7.1
	60	80.9	1.1	9.4	8.6	10.4
0.48	10	18.7	0.8	30.7	49.5	7.0
	25	32.1	2.7	30.2	35.0	7.2
	30	38.2	0.2	34.4	27.1	10.9
	60	47.5	1.4	28.2	22.9	9.0
	60	50.6	1.0	30.5	17.9	10.2

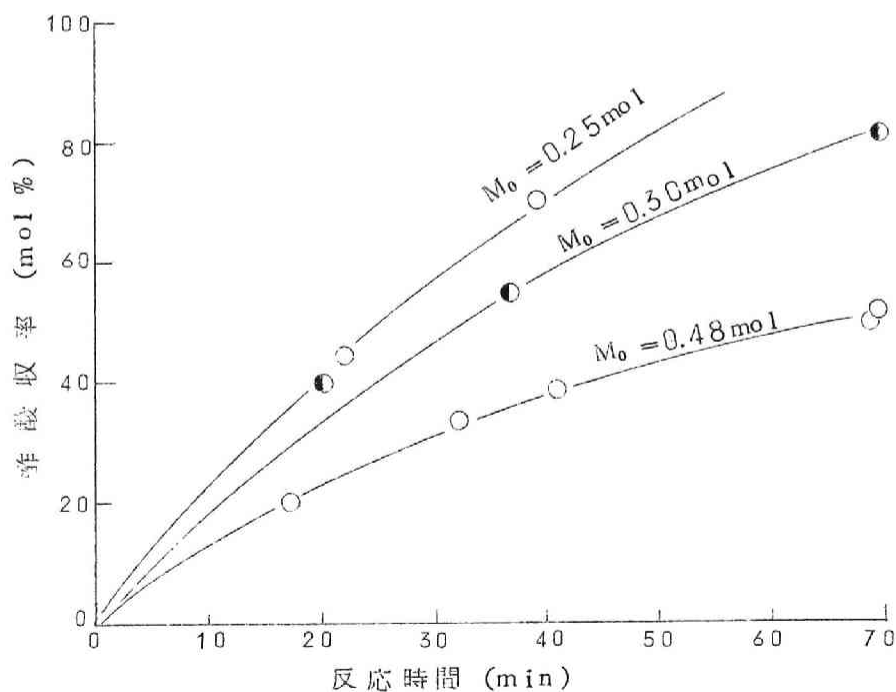


図2-8 メタノール充てん量の影響

メタノール充てん量の小なるほど，収率で表わした速度は大きい。たとえば，メタノール充てん量 0.48 モルのとき時間 70min で約 50 % の収率であるに比し，メタノール充てん量 0.30 モルのときは，同時間での収率は約 80 % であって，メタノール量が $3/5$ になると速度はほぼ 1.6 倍程度大きくなっている。

以上，本節で述べてきたところを総括すると， BF_3 は液相中に保持され，一方メタノールガスは脱水反応により一部はジメチルエーテルガスとなり，これらはおのおの BF_3 と複合体をつくることなく遊離の状態で液相中に溶解平衡にあって，本合成反応は溶解一酸化炭素と溶解メタノールとによって進行する液相反応と推察される。

本反応の最適温度は 335°C であって， 350°C 以上では酢酸の分解が起るようである。

本反応の速度は，温度のほかに，一酸化炭素圧，充てん率 β ，およびメタノール充てん量の影響を著るしく受ける。したがって，速度を増大させるためには，一酸化炭素圧のみを高くすることは有利ではなく，充てん率 β およびメタノール充てん量との兼ね合わせについて考える必要がある。

§ 2.1 解 析

高压下において，一酸化炭素とメタノールとにより $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ を触媒として酢酸を合成する反応の実験結果を前節において述べたが，本節においてはその実験結果を定量的に説明する速度式を得ようとするものである。

1) 反応時間の補正 正しい反応原点の求め方

前節においてすでに述べたように、本反応は回分式実験法で行なっており、すべての反応物を含むものを所定反応温度まで振とうしながら昇温するために、この昇温中にある程度の反応が起ることは止むを得ない。たとえば、一酸化炭素圧800 atm, 充てんメタノール0.5モルの場合、反応時間0すなわち335℃の反応温度に到達したとき9%の酢酸を生成している。たゞし、反応終了後はオートクレーブを電気炉より抜き出し、静置して強制空冷をするために、この冷却時の酸生成量は無視してさしつかえない。

そこで、反応時間の正しい原点を求める必要があり、このために次の方法を採用した。

この方法の原理は、反応速度の温度係数より求められるみかけの活性化エネルギーを用いて、もし始めから所定の反応温度圧力下で反応が進行すると仮定したときに、実際の昇温中の反応量に等しい反応量に達する時間を求めることである。

先づ、みかけの活性化エネルギーは前掲の図2-6（温度の影響）より得られるところの初速度の温度係数より求めた。この初速度は、図2-6の収率—時間曲線を再現する実験式(2.4.1)をつくり、これの微係数より求めた。

$$x = a t^2 + b t + c \dots\dots\dots (2.4.1)$$

たゞし、 x = 生成酢酸 (mol) / 充てんメタノール (mol)

t = みかけの反応時間（所定反応温度到達後の反応時間）(min)

a, b, c : 定数

式(2.4.1)の各定数および初速度の値は表2-8に示すとおりであり、またこの初速度の温度変化を図2-9に示す。

図2-9より、この反応に対するみかけの活性化エネルギーとし

て 3.4.6 Kcal/mole を得る。

表 2-8 初速度の温度変化

実験式： $x = a t^2 + b t + c$

$x = \text{AcOH (mol)} / \text{充てん MeOH (mol)}$

$t = \text{みかけの反応時間 (min)}$

初速度： $(dx/dt)_0 = (dx/dt)_{t=t_0} = 2at_0 + b$

$t_0 = \text{上式で } (x=0) \text{ となる時間 (min)}$

項目 \ 温度 (°C)	320	330	335	340	350
$-a \times 10^4$	0.279	0.490	1.00	1.33	3.79
$b \times 10^2$	0.670	0.960	1.25	1.50	2.23
$c \times 10^2$	3.2	4.7	9.4*	12.0	19.1
$-t_0$	4.65	4.29	6.80	7.53	7.78
$(dx/dt)_0 \times 10^2$	0.69	1.00	1.40	1.70	2.81

注* 時間0における実測値は 9.3×10^{-2}

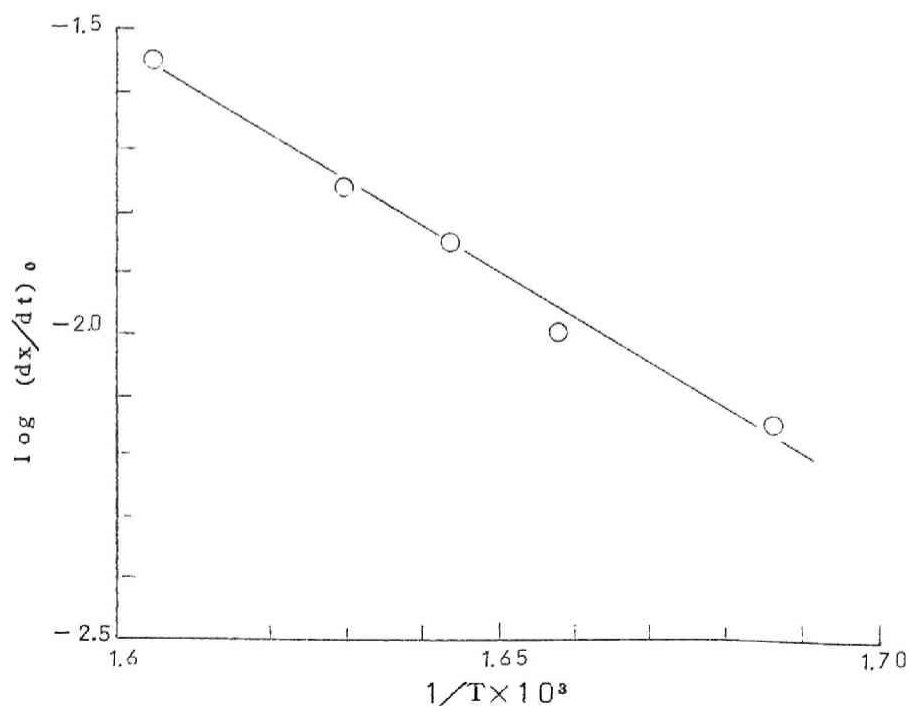


図 2-9 初速度の温度変化



次に、このみかけの活性化エネルギーを用いて、所定の温度圧力下において反応が進行するとしたとき、昇温中の実際の反応量に達するまでに必要とする時間 t_0 を求める。

昇温中反応機構は変わらず、反応速度は一酸化炭素のフュガシティの一次に比例するものと仮定すると次式が成立する。

$$t_0 f'_{CO} e^{-E/RT'} = \int_{\text{昇温開始時}}^{\text{所定反応温度到達時}} f_{CO} e^{-E/RT} dt \quad (2.4.2)$$

したがって t_0 は

$$t_0 = \int_{\text{昇温開始時}}^{\text{所定反応温度到達時}} \left(\frac{f_{CO}}{f'_{CO}} \right) e^{-E/R (1/T - 1/T')} dt \quad (2.4.3)$$

ただし、 T' 、 f'_{CO} ：夫夫所定反応温度およびその温度での一酸化炭素のフュガシティ

各実験の $T-t$ 、 $f_{CO}-t$ 曲線を用い (2.4.3) 式によって図式積分をして t_0 を求め、この値を前節の各表の最後列に示した。

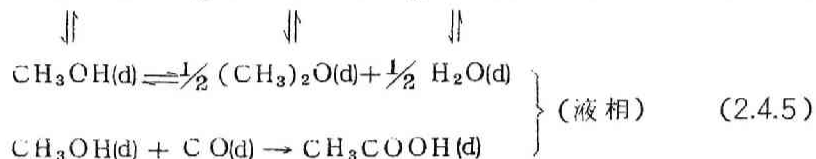
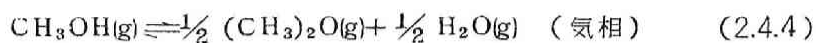
2) 初速度式

本反応は回分式実験法で行なったもので、時間の経過とともに反応圧力の減少や酢酸分壊等の副反応の増加があって、時間を変数として含む速度式を求めることは複雑かつ困難であるので、初速度をもって実験結果を検討することとする。

以下に、初速度式の誘導について述べる。

前節で述べたごとく、気相中にはほとんど BF_3 はないので、この反応は液相で進行するものと考えられ、メタノールは (2.4.4) 式で示すようにシメチルエーテルおよび水と化学平衡にあり、またそ

れらはそれぞれ BF_3 を伴わずに遊離の状態で溶解平衡にあり、このうち溶解メタノールが (2.4.5) 式の示すように溶解一酸化炭素と反応するものとする。



そこで初速度は、一酸化炭素の分圧および液中メタノール濃度の夫々に関して一次であるとする

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = k f_{\text{CO}} \left(\frac{M'_m}{M_0} \right) \quad \dots\dots\dots (2.4.6)$$

ただし、 x = 生成 AcOH (mol) / 充てん MeOH

t = 反応時間 (min)

k = 速度定数 ($\text{min}^{-1} \text{atm}^{-1}$)

f_{CO} = CO の分圧 (atm)

M'_m = 液中メタノール (mol)

M_0 = 充てんメタノール (mol)

(2.4.6) 式中の M'_m を計算する手続きを以下に示す 気相におけるメタノールの脱水平衡について、平衡定数を K とすると

$$K = \frac{P_{\text{Me}_2\text{O}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{P_{\text{MeOH}}} \quad (2.4.7)$$

メタノール、エーテルの液相への溶解がそれぞれヘンリー法則に従うものと仮定すると

$$\frac{M'_m}{V_l} = k'_m \frac{M_m RT}{V_f} \quad (2.4.8)$$

$$\frac{M'_e}{V_l} = k'_e \frac{M_e RT}{V_f} \dots\dots\dots (2.4.9)$$

ただし， M ， M' は夫夫，

k' はヘンリー定数

添字 m ， e は夫々メタノール，エーテルを表わす

V_l, V_f は液相および気相の容積

さらに，水の分圧については，次の大胆な仮定をおく。このオートクレープの容積から計算した飽和水蒸気量（§ 2.3 の 1）の結果参照）は，充てんした $\text{BF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ の水およびメタノールの脱水平衡により生じた水量に比し極めて少量であるから水の大部分は液相にある*。したがって，水の分圧は飽和水蒸気圧であって，その値はメタノール，エーテル，水が溶解して組成が変ってもほとんど一定であるとする。この飽和水蒸気圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ として，実測の 25 atm を用いる。

ここで，§ 2.3.1) の実験より得たメタノール，エーテルの平衡時における気液両相の組成値，すなわち充てんメタノール $M_0 = 0.515$ モル，自由空間 $V_f = 120.3 \text{ cc}$ ，液相容積 12.7 cc ，温度 33.5°C のときの液相組成 $M'_m / M_0 = 0.219$ ， $M'_e / M_0 = 0.215$ ，気相組成 $M_m / M_0 = 0.078$ ， $M_e / M_0 = 0.483$ 〔記号は (2.4.8) (2.4.9) のただし書きに同じ〕の諸数値より，メタノールの脱水平衡定数 ($=K$) メタノール溶解定数 ($=k'_m$) エーテルの溶解定数 ($=k'_e$) は次のごとくに算出される。

* 本反応の温度 ($32.0 \sim 36.0^\circ\text{C}$) は水の臨界温度以下故，脱水平衡により生成した水は液相に凝縮する。

$$K = \frac{M_e^{1/2} \left(\frac{P_{H_2O} V_f}{RT} \right)^{1/2}}{M_m} = \frac{\left(\frac{M_e}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{P_{H_2O} V_f}{RT} \right)^{1/2}}{M_0^{1/2} \left(\frac{M_m}{M_0} \right)} = 2.13$$

$$k'_m = \frac{M'_m V_f}{M_m RT V_1} = \frac{\left(\frac{M'_m}{M_0} \right) V_f}{\left(\frac{M_m}{M_0} \right) RT V_1} = 4.56 \times 10^{-4} \text{ (cc atm単位)}$$

$$k'_e = \frac{M'_e V_1}{M_e RT V_1} = \frac{\left(\frac{M'_e}{M_0} \right) V_f}{\left(\frac{M_e}{M_0} \right) RT V_1} = 7.22 \times 10^{-5} \text{ (cc atm単位)}$$

一方反応時間 0 における物質収支から，充てんメタノール量を M_0 とすると

$$M_0 = M'_m + M_m + 2 (M'_e + M_e) \quad (2.4.10)$$

(2.4.8) 式および (2.4.9) 式を (2.4.10) 式に代入すると

$$\begin{aligned} M_0 &= \left(1 + \frac{k'_m RT V_1}{V_f} \right) M_m + 2 \left(1 + \frac{k'_e RT V_1}{V_f} \right) M_e \\ &= (1 + k'_m b) M_m + 2 (1 + k'_e b) M_e \\ &= m M_m + 2 e M_e \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

ここで， $m = 1 + k'_m b$ ， $e = 1 + k'_e b$ とおいた。

また，(2.4.7) 式と次の (2.4.12) 式 (2.4.13) 式とから (2.4.14) 式を得る。

$$P_{Me_2O} = \frac{M_e RT}{V_f} \quad (2.4.12)$$

$$P_{MeOH} = \frac{M_m RT}{V_f} \quad (2.4.13)$$

$$M_e = \frac{K^2 RT}{V_f P_{H_2O}} M_m^2 \quad (2.4.14)$$

(2.4.14) 式において $(K^2 RT / V_f P_{H_2O}) = a$ において (2.4.11) 式に代入すると

$$2 a e M_m^2 + m M_m - M_0 = 0 \quad (2.4.15)$$

これを M_m について解くと

$$M_m = \left(\frac{1}{4 a e} \right) \left\{ -m + (m^2 + 8 a e M_0)^{1/2} \right\} \quad (2.4.16)$$

(2.4.16) 式に (2.4.8) 式を代入すれば M'_m として

$$M'_m = \frac{k'_m RT V_l}{4 a e V_f} \left\{ -m + (m^2 + 8 a e M_0)^{1/2} \right\} \quad (2.4.17)$$

さらに、この式に充てん率 β ($\equiv V_l / V_0$) を変数として含ませるように変形する。

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{1}{1-\beta} \left\{ 1 + (k'_m RT - 1) \beta \right\} \equiv \frac{M}{1-\beta} \\ e &= \frac{1}{1-\beta} \left\{ 1 + (k'_e RT - 1) \beta \right\} \equiv \frac{E}{1-\beta} \\ a &= \frac{1}{1-\beta} \left\{ \frac{K^2 RT}{P_{H_2O} V_0} \right\} \equiv \frac{A}{1-\beta} \end{aligned} \right\} \quad (2.4.18)$$

(2.4.18) の諸関係式を (2.4.17) 式に代入すると

$$M'_m = \frac{k'_m RT}{4A} \left(\frac{M}{E} \right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \beta \quad (2.4.19)$$

(2.4.19) 式を (2.4.6) 式に代入すれば、一酸化炭素のフュ
ガシティ，充てんメタノールおよび充てん率を変数として含む初速
度式として (2.4.20) 式を得る。

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = \frac{(k'_m RT) f_{CO}}{4A} \left(\frac{M}{E} \right) \left(\frac{\beta}{M_0} \right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \dots\dots\dots (2.4.20)$$

この初速度式によって，先に得た実験結果を検討していく。

なお，初速度は前節の図 2-5，2-7，2-8 に示した収率一
時間（補正された正しい反応時間）曲線を再現する実験式 (2.4.21)
式をつくり，これの微係数より求めた。

$$x = at + bt \quad (2.4.21)$$

求めた結果を表 2-9 に示す。

表 2-9 初速度の数値

条 件		$-a \times 10^4$	$b \times 10^2$	$(dx/dt)_0 \times 10^2$	適用範囲
CO 圧	650 atm	0.389	0.882	0.882	100min 以内
	800 atm	1.05	1.40	1.40	70 "
	1010 atm	1.40	1.85	1.85	50 "
MeOH 充てん 量	0.25 mol	1.25	2.25	2.15	40 "
	0.30 mol	1.16	1.89	1.89	70 "
	0.48 mol	1.05	1.40	1.40	70 "
4H ₂ OBF ₃ 充てん 率 (β)	$\beta = 0.110$	1.05	1.40	1.40	70 "
	0.154	1.50	1.77	1.77	60 "
	0.197	1.80	2.22	2.22	60 "
	0.285	2.49	2.76	2.76	55 "

実験式 $x = at^2 + bt$

x = 生成 AcOH (mol) / 充てん MeOH (mol)

t = 反応原点を補正した正しい時間 (min)

3) 初速度式による実験結果の検討

i. 一酸化炭素圧の初速度におよぼす影響

初速度を一酸化炭素のフュガシティに対して点てつすると，図2-10に示すごとく初速度とフュガシティの間には実験精度内で直線性があることがわかる。この結果(2.4.20)式は一酸化炭素のフュガシティと初速度の関係を正しく表現している。

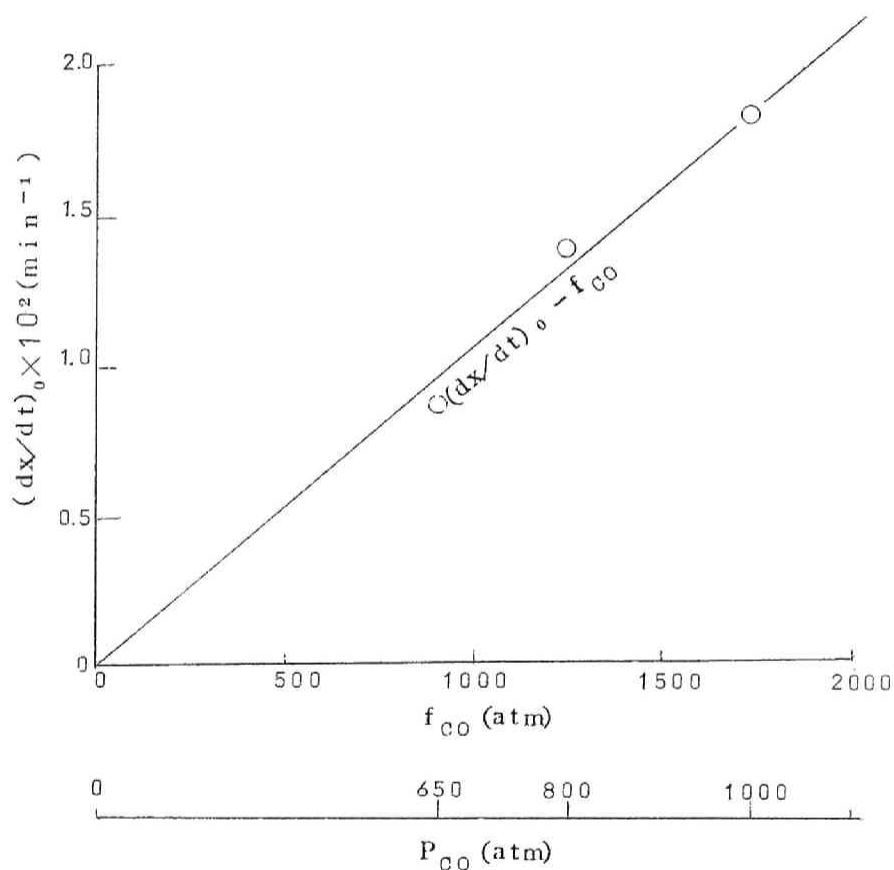


図2-10 一酸化炭素の初速度に及ぼす影響

ii. メタノール充てん量の初速度におよぼす影響

(2.4.20)式において，メタノール充てん量 M_0 に依存する項

以外のものを定数Cとおくと

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = C \cdot \left(\frac{1}{M_0}\right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2}\right)^{1/2} \right\} \quad (20.a)$$

この(20.a)式の右辺の M_0 に依存する項の計算結果を示すと表2-10のようになり、この表中の第12行目に示すごとく定数Cは最大10%程度の誤差で一致している。このことより、(2.4.20)式は M_0 に関して初速度を正しく表現しているものである。

表2-10 初速度におよぼす充てんメタノール量の影響に対する検討

実測 計算式	充てん MeOH (mol) M_0	0.25	0.30	0.48
	初速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 (\text{min}^{-1}) \times 10^2$	2.25	1.89	1.40
式(20.a)による計算	β	0.11	0.11	0.11
	M_0 に よる 項 $A \equiv K^2 RT / (P_{H_2O} V_0)$	68.0	68.0	68.0
	$M \equiv 1 + (k'_m RT - 1) \beta$	3.39	3.39	3.39
	$E \equiv 1 + (k'_e RT - 1) \beta$	1.30	1.30	1.30
	$8AE/M^2$	61.5	61.5	61.5
	M_0 に よる 項 $8AEM_0/M^2$	15.4	18.5	29.5
	$\left\{ 1 + (8AEM_0/M^2) \right\}^{1/2}$	4.05	4.42	5.52
	$\left[-1 + \left\{ \quad \right\}^{1/2} \right]$	3.05	3.42	4.52
	$(1/M_0) \left[-1 + \left\{ \quad \right\}^{1/2} \right]$	13.2	11.4	9.42
	結果 $C \times 10^3$	1.70	1.66	1.49
式(20.b)	$M_0^{-1/2}$	2.00	1.82	1.26
	結果 $C' \times 10^2$	1.12	1.10	1.11

表中の各項の計算値からすると、大括弧内の $1/2$ 乗項の1は $8AE \cdot M_0/M^2$ の高々5%であるから

$$\left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2}\right)^{1/2} \doteq \frac{(8AEM_0)^{1/2}}{M}$$

さらに、同じく大括弧内の第1項の-1は $(8AEM_0)^{1/2}$ の15%

程度であるから

$$-1 + \frac{(8AEM_0)^{1/2}}{M} \doteq \frac{(8AEM_0)^{1/2}}{M}$$

したがって、初速度式 (2.4.20) の近似式として (20.b) を得る。

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 \doteq C' M_0^{-1/2} \quad (20.b)$$

表 2-10 の最後の行に示すように C' は 10% 程度で一致しており、反応率で表わした初速度は充てんメタノール量の $1/8$ 割に近似的に逆比例すると云える。

Ⅲ. 初速度におよぼす充てん率 β の影響に対する検討

(2.4.20) 式の β に依存する項以外の項を一括して常数 C とおくと

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = C \left\{ \left(\frac{M\beta}{E}\right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2}\right)^{1/2} \right\} \right\} \quad (20.c)$$

この (20.c) 式による計算結果は次頁表 2-11 に示すごとくであり、表中第 14 行に示す常数 C の計算値は数%の誤差内で一致していることがわかり、(2.4.20) 式は初速度と充てん率 β との関係を満足に表現しているものである。

さらに、(20.c) 式の近似式としては、以下に示すようになる。

$$\left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2}\right)^{1/2} \doteq \frac{(8AEM_0)^{1/2}}{M}$$

したがって

$$\left[\left(\frac{M\beta}{E}\right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8AEM_0}{M^2}\right)^{1/2} \right\} \right] \doteq \left[\frac{\beta}{E^{1/2}} \left\{ \frac{-M}{E^{1/2}} + (8AEM_0)^{1/2} \right\} \right]$$

表中第 17 行に示す計算値からわかるように

$$-\frac{M}{E^{1/2}} + (8AEM_0)^{1/2} \approx 12.4 \pm 1.2$$

であり、実験範囲内ではほぼ常数とみなしてよいから、

表 2-1-1 初速度におよぼす充てん率 β の影響に対する検討

(充てん $\text{MeOH M}_0 = 0.48 \text{ mol}$)

計 算 式	条 件	$4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 充てん量 (g)	17.5	24.5	31.5	45.5
		液相容積 V_1 (cc)	14.6	20.4	26.2	37.9
		充てん率 $\beta \equiv V_1/V_0$	0.110	0.154	0.197	0.285
	初 速 度	$(dx/dt)_0 \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	1.40	1.77	2.22	2.76
式 (20. c) に よ る	β によらぬ項	$8AM_0$	272	272	272	272
	β による項	M	3.39	4.34	5.28	7.18
		E	1.30	1.42	1.53	1.77
		$(M/E)\beta$	0.287	0.472	0.681	1.16
		(E/M^2)	0.113	0.0753	0.0551	0.0344
		$8AEM_0/M^2$	30.8	20.5	15.0	9.37
		$\{1 + (8AEM_0/M^2)\}^{1/2}$	5.64	4.63	4.00	3.22
		$[-1 + \{1 + (8AEM_0/M^2)\}^{1/2}]$	4.64	3.63	3.00	2.22
		$(M/E)\beta[-1 + \{1 + (8AEM_0/M^2)\}^{1/2}]$	1.33	1.71	2.04	2.58
	結 果	$C \times 10^2$	1.05	1.04	1.09	1.07
式 (20. d) に よ る	β によらぬ項	$(8AM_0)^{1/2}$	16.5	16.5	16.5	16.5
	β による項	$M/E^{1/2}$	2.97	3.64	4.26	5.40
		$(8AM_0)^{1/2} - (M/E^{1/2})$	13.5	12.9	12.2	11.1
		$\beta/E^{1/2}$	0.0964	0.129	0.159	0.214
	結 果	$C' \times 10^2$	14.5	13.7	14.0	12.9

$$\left[\frac{\beta}{E^{1/2}} \left\{ -\frac{M}{E^{1/2}} + (8AEM_0)^{1/2} \right\} \right] = (\text{常数}) \frac{\beta}{E^{1/2}}$$

ゆえに，(2.4.20)式の近似式として次式を得る。

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = C' \frac{\beta}{E^{1/2}} \quad (20.d)$$

ただし， C' は常数

この式による検討結果は表中最後の行に示したが， C' は15%以内で一致しており，近似的には初速度として(20.d)式をもって代用し得る。

iv. 温度の影響に対する検討

反応温度の影響について考察するに際しては，(2.4.20)式において温度による項を抜き出し，各々温度の関数で表わす。

速度定数はアレニウス式で，また物理的ならびに化学的平衡定数は熱力学上の関数により，おのおの次のように表わされる。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{速度定数} & k = A e^{-E_0/RT} \\ \text{メタノール溶解平衡定数} & k'_m = e^{-\Delta F_m^0/RT} \\ \text{エーテル溶解平衡定数} & k'_e = e^{-\Delta F_e^0/RT} \\ \text{脱水平衡定数} & K = e^{-\Delta F_d^0/RT} \end{array} \right\} (2.4.21)$$

ここで， E_0 : 液相反応の正味の活性化エネルギー

ΔF_m^0 : メタノールガスの溶解における標準自由エネルギー変化

ΔF_e^0 : エーテルガスの溶解における標準自由エネルギー変化

ΔF_d^0 : メタノール脱水平衡の標準自由エネルギー変化

また，水の蒸気圧 P_{H_2O} は，クラウジウス・クラペイロンの式にしたがうものとする。

すなわち，

$$P_{H_2O} = e^{a - (b/T)} \quad (2.4.22)$$

(2.4.22) 式および (2.4.21) の諸関係式を (2.4.20) 式に代入し整理すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dt} \right)_0 &= \frac{Af_{CO} V_l e^a}{4M_0} e^{\left\{ - (E_0 + \Delta F_m^0 - 2 \Delta F_d^0 + Rb) / RT \right\}} \\ &\times \frac{-m + \left\{ m^2 + \frac{8RM_0 T e}{V_f e^a} \left\{ e^{-\Delta F_d^0 / RT} + \frac{b}{T} \right\} \right\}^{1/2}}{e} \\ &= \frac{Af_{CO} V_l e^a C}{4M_0 e} \cdot e^{\left\{ - (E_0 + F) / RT \right\}} \\ &= \frac{Cf_{CO} V_l e^a}{4M_0 e} k e^{-F/RT} \quad (2.4.23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ただし, } e &= 1 + k' e^{RTV_l / V_f} & F &= \Delta F_m^0 - 2 \Delta F_d^0 + Rb \\ C &= -m + \left\{ m^2 + \dots \right\}^{1/2} \\ m &= 1 + k'_m RTV_l / V_f \end{aligned}$$

F は実際には温度により変わるものであるが，絶対温度 600°K 前後で，しかも測定温度範囲は 30° しか変わっておらず，また比熱の差も小さいと考えてよく， $(E_0 + F)$ の値に比べて F の温度変化は小さく無視して差し支えないと考えられる。また，液密度の温度変化も無視し得るものと仮定する。

このような仮定のもとに，(2.4.23) 式を利用すれば各温度における速度定数を求めることが出来る。

計算に必要となる各種標準自由エネルギーは，実測の各平衡値よ

り次のように与えられる。

$$\left. \begin{array}{l} k'_m = 4.56 \times 10^{-4} \text{ より } \Delta F_m^0 = 9296 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)} \\ k'_e = 7.22 \times 10^{-5} \text{ より } \Delta F_e^0 = 11522 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)} \\ K = 2.13 \text{ より } \Delta F_d^0 = -920 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)} \end{array} \right\} (33.5^\circ\text{C})$$

P_{H_2O} については、(2.4.22)式のbは純水のものと同じすなわち $b = 4.74 \times 10^4$ とすると、aは P_{H_2O} の実測値25 atmより $a = 11$ となる。

以上の諸数値を(2.4.23)式に代入して計算した結果を表2-12に示す。

表2-12 速度定数の温度変化

反応温度 (°C)	320	330	335	340	350
c	1.34	1.41	1.45	1.49	1.58
m	3.26	3.62	3.82	4.04	4.47
p	512	467	445	428	399
$Q = m^2 + p$	523	480	459	444	419
$C = -m + Q^{1/2}$	19.6	18.3	17.6	17.0	16.0
C	14.6	13.0	12.2	11.4	10.1
$e^{-\frac{F}{RT}} \times 10^8$	2.71	3.61	4.15	4.81	6.25
$(f_{CO} V_1 e^a / 4 M_0 e) e^{-\frac{F}{RT}}$	217	256	277	302	348
実測 $(dx/dt)_0 \times 10^2$	0.69	1.00	1.40	1.70	2.81
$k \times 10^5$	3.18	3.91	5.05	5.63	7.99

$$\text{ただし, } p = (8RM_0 / V_f e^a) T e^{(-2\Delta F_d^0 + bR)/RT}$$

$$F = \Delta F_m^0 - 2\Delta F_d^0 + bR$$

$$V_0 = 133 (\text{cc}), V_1 = 14.6 (\text{cc}) f_{CO} = 1250 (\text{atm})$$

$$M_0 = 0.48 (\text{mol})$$

この表より，各温度の速度定数 k ($\text{atm}^{-1}\text{min}^{-1}$) は， 320°C で 3.18×10^{-5} ， 330°C で 3.91×10^{-5} ， 335°C で 5.05×10^{-5} ， 340°C で 5.63×10^{-5} ， 350°C で 7.99×10^{-5} である。

図 2-11 に示すアレニウスプロットより，本反応の活性化エネルギーとして $24.4 \text{ Kcal mole}^{-1}$ を得る。

前に求めたみかけの活性化エネルギーが $34.6 \text{ Kcal mole}^{-1}$ と高いのは，溶解脱水平衡値と C/e との温度係数を含むことによるのである。

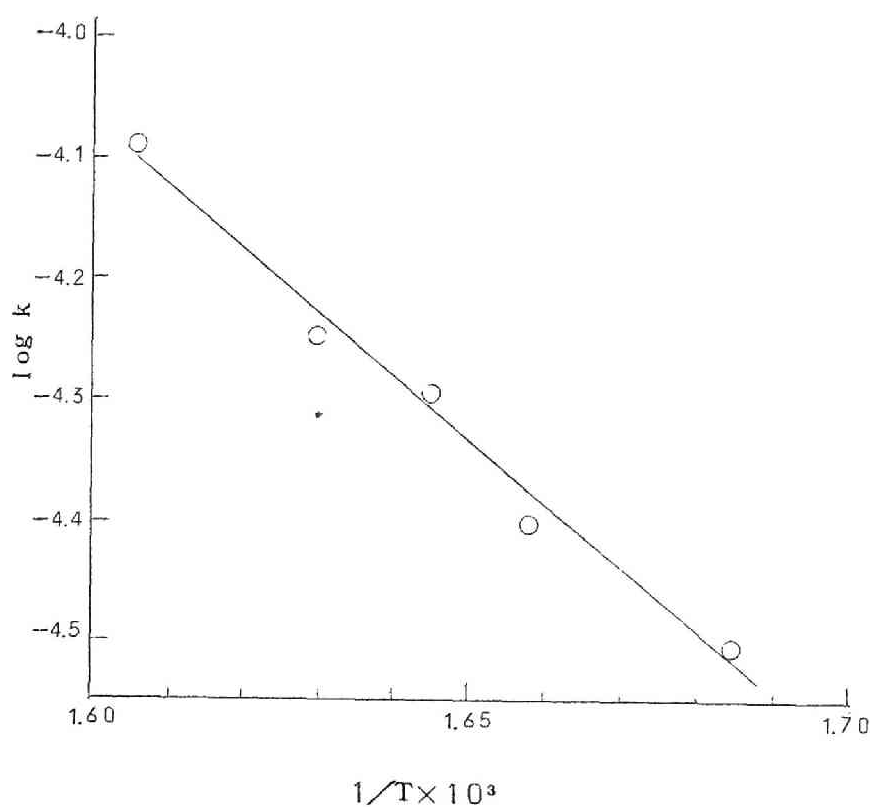


図 2-11 速度定数の温度変化

4) 反 応 機 構

330℃附近の高温かつ高圧下で、過剰の水中におけるBF₃の挙動は全く不明であるが、§2.3の1)で示したように、蒸留試験の結果からは2H₂O・BF₃なる複合体が最も安定なものであると推察され、また335℃においてほぼ完全にBF₃が液相に保持されていることからすると、335℃附近においてもBF₃は2H₂O・BF₃なる形で存在し、これが余剰の水に溶解していると考えるのが妥当のように思われる。

一方、室温附近での2H₂O・BF₃の性状は、文献^{6) 7)}に次のように示されている。

(I) m. p. 6.1℃ (II) b. p. 59~60℃ (1.2 mm Hg)

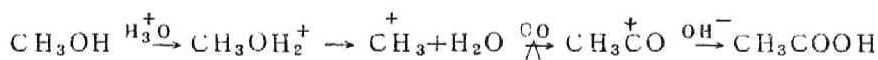
(III) 比電導度 0.105 mho

(IV) X線回折からH₃O⁺・[BF₃(OH)]⁻, (NH₄BF₄と類似X線パターン)

(V) ジオキサン中でかなり解離しており、ジオキサン不溶のNa[BF₃(OH)]なる塩を生ずる。

これらから、余剰の水に溶解した2H₂O・BF₃はオキソニウムイオンH₃O⁺とヒドロオキシフルオボリックスイオン[BF₃(OH)]⁻にかなり解離しているものと推察される。

したがって、本合成反応の機構は他の強酸溶媒中における反応⁸⁾と同じく、次の経路を辿るものと考えられる。



以上、本節において実験結果を定量的に説明する実験式を得、本合成反応はH₂OおよびBF₃からなる液相に溶解したメタノールと一酸化炭素とにより進行する液相反応であり、速度は夫々の濃度に関して一次であることを明らかにした。

本合成反応の335℃における速度定数は $5.05 \times 10^{-5} \text{ (atm}^{-1} \text{ min}^{-1})$ であり、また活性化エネルギーは $24.4 \text{ Kcal mole}^{-1}$ である。

§ 2.5 総 括

メタノールと一酸化炭素を原料とし、 $4 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ を触媒とする酢酸の高圧合成について速度論的研究を行ない、以下の事実を明らかにした。

1) 本反応は、気相中でメタノールの一部が脱水しジメチルエーテルと化学平衡にあり、これと溶解平衡にある液中のメタノールが溶解した一酸化炭素と反応することによって進行するものであり、その速度はおのおのの液中濃度の一次に比例するもので、初速度式は次のように表わされる。

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = \frac{k k'_m R T}{4 A} f_{\text{CO}} \left(\frac{M}{E} \right) \left(\frac{\beta}{M_0} \right) \left\{ -1 + \left(1 + \frac{8 A E M_0}{M^2} \right)^{1/2} \right\}$$

ただし、 $x = \text{生成 AcOH (mol)} / \text{充てん MeOH (mol)}$

$M_0 = \text{充てんメタノール (mol)}$

$\beta = \text{充てん率} (\equiv V_1 / V_0) : (V_1 : \text{液相容積},$

$V_0 : \text{オートクレーブ内容})$

$M = 1 + (k'_m R T - 1) \beta \quad (k_m, k_e \text{はおのおのメタノール, エーテルのヘンリー定数})$

$E = 1 + (k'_e R T - 1) \beta$

$A = K^2 R T / (P_{\text{H}_2\text{O}} V_0) \quad (K : \text{脱水平衡定数},$

$P_{\text{H}_2\text{O}} : \text{水蒸気圧})$

$f_{\text{CO}} = \text{一酸化炭素のフュガシティ (atm)}$

$t = \text{時間 (min)}$

$k = \text{速度定数 (atm}^{-1} \text{ min}^{-1})$

また，この式の近似式として

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 \propto f_{CO} M_0^{-1/2} \{ (1 + \text{常数} \times \beta)^{-1/2} \beta \}$$

いずれの式も，一酸化炭素圧，メタノール充てん量， $4 H_2O \cdot BF_3$ 充てん率 β および温度の影響を定量的に説明するものである。

反応温度 $335^\circ C$ のときの速度定数 k は $5.05 \times 10^{-5} (atm^{-1} min^{-1})$ であり，また本反応の活性化エネルギーとして約 $24 Kcal mole^{-1}$ を得た。

なお，速度定数は H_2O-BF_3 の組成の関数であると推察されるが，これを明確にするためには，高温高圧下での組成と挙動たとえば，酸度等が明きらかにされねばならず，この問題に対しては将来の研究に俟たねばならぬ。

2) 反応温度は $335^\circ C$ が本反応に対する最適温度であり， $350^\circ C$ 以上になると油状物質を生成する副反応が著るしくなる。

3) BF_3 量はメタノールの化学量論値以下であっても，十分反応は進行する。たとえば， BF_3 量が充てんメタノールの $\frac{1}{4}$ (モル比) のとき，温度 $335^\circ C$ ，一酸化炭素圧 $800 atm$ ，時間 $2.5 hr$ で $85 mol \%$ の高収率で酢酸を得ることができる。

引 用 文 献

- 1) du Pont, U.S.P 2135453, 2135451
- 2) 竹崎, 岡本, 宮崎, 湯浅, 工化誌 60 1038 (1957)
- 3) H.S.Booth, D.R.Martin, "Boron-trifluoride
and Its Derivatives" p.1, Jhon
Willy & Sons Inc. N.Y. (1949)
- 4) 岡本暢也, 学位論文 京都大学工学部 (昭32年)
- 5) 3) と同著 p.228
- 6) T.Zavgorodnii, "Boron-trifluoride" p.50
Pergamon Press (1959)
- 7) 3) と同著 p.159~p.160
- 8) P.H.Emmett, "Cotalysis "V.p.13 Reinhold
Publ. Corp (1957)
- 9) A.Michels, Appl, Sci, Rev, A2 345 (1951)

第3章 一酸化炭素とメチラールとの高圧反応

§ 3 . 1 緒 言

高圧下において，メチラールと一酸化炭素とから合成されるメトキシ酢酸メチルは，このもの自身とくに現在有用なものではないが，これをコバルト系触媒で水素還元してメチルセロソルブにし¹⁾，さらに銅触媒存在下で脱水素してホルムアルデヒドと縮合させてグリセリン誘導体²⁾に導く原料として利用し得るものである。

この合成法に関しては，三フッ化ホー素触媒による特許公告³⁾があるのみで，その他の触媒で行なった例はなく，また学術的報告も皆無で，この反応の詳細については何も知られていない。

筆者は，三フッ化ホー素を用いる反応を追試し，ほぼ特許に記載どおりの結果を得ることが出来たが，さらに硫酸を使用しても同様の反応が容易に起こることを見出したので，硫酸を溶媒兼触媒として採用し，速度論的研究を行なった。その結果，本反応におよぼす一酸化炭素圧，反応温度，硫酸量などの諸条件の影響を定量的に説明し得る速度式を得た。

§ 3 . 2 予 備 実 験

本合成反応に対する数種の触媒ならびに得られる生成物の確認について行なった予備実験の結果を以下に述べる。

1) 触媒種の検討

この反応に関する唯一の報文である du Pont の特許の記載によ

実験番号	触媒量	触媒量 (mol)	メチラール (mol)	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	最高圧 (kg/cm ²)	圧降下 (kg/cm ²)	収率 (mol)	備考
R-1	1R-120*	8 g)	0.27	100~120	80	500	70	** (50)	* 乾燥陽イオン交換脂 ** 圧降下より計算
P-1	H ₃ PO ₄ · BF ₃	20(g)	0.31	130~140	80	750	-	25	100°Cに加熱したH ₃ PO ₄ 中にBF ₃ を吹込み重量比H ₃ PO ₄ :BF ₃ =3:2になるように調整
MB 6	BF ₃	0.17	0.30	32	60	485	115	91	メチラールにBF ₃ を10°Cの冷却下で吸収させて調整, MB 7, 1, 12, 15共にこれと同様
MB 7	BF ₃	0.15	0.28	32	60	410	125	96	生成液: 赤褐色
MB 1	BF ₃	0.12	0.31	80~90	40	440	70	45	生成液: 黒褐色, 少量のスラッジ
MB 12	BF ₃	0.019	0.27	100~120	60	610	100	87	生成液: 同上
MB 15	BF ₃	0.01	0.30	180	40	650	-	31	残留メチラール28mol%, スラッジ多量
MB 3	Mo ₂ O · BF ₃	0.18	0.40	80~86	60	540	180	81	MeOを発生させながらBF ₃ を吸収させ1:1を吸収させ1:1コンプレックスを調整
MB 5	Mo ₂ O · BF ₃	0.15	0.30	87~93	60	560	140	90	生成液: 黒褐色
MB 4	Et ₂ O · BF ₃	0.15	0.30	90	60	550	90	53	Et ₂ Oに氷冷下でBF ₃ を吸収させ1:1コンプレックス調整
MB 13	(i-P _r) ₂ O · BF ₃	0.13	0.45	90~120	75	400	35	*** (10)	*** 圧力降下より計算
MS 14	94w% H ₂ SO ₄	0.29	0.36	94	35	355	90	35	残留メチラール4mol%
T-26	100w% H ₂ SO ₄	0.19	0.097	24	30	100	28	56	残留メチラール45mol% 生成液: 淡黄色
W- 2	98w% H ₂ SO ₄	0.19	0.096	24	30	110	24	43	残留メチラール25mol% 生成液: 黄色
W- 3	96w% H ₂ SO ₄	0.20	0.11	24	30	102	19	37	残留メチラール34mol% 生成液: 褐色

注. R-1よりMS-14までの実験に使用したオートクレープ内容積130cc, T-26よりW-3までのそれは69cc

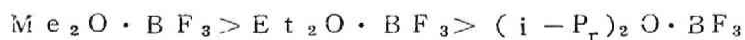
れば，メチラールに対して BF_3 を等モル使用し，一酸化炭素圧 700 atm, 反応温度 70~80℃なる条件下において時間 50 min. で収率 85%を得ているが， BF_3 がメチラールに対してモル対モル必要であるか否か，またその他に適当な触媒があるか否かを検索するために実験を行ない，表 3-1 に示す結果を得た。

三フッ化ホー素触媒の場合，表中の実験番号 MB-1, 6, 7, 12, 15 に示す結果から，特許のごとくメチラールに対してモル対モルのメチラールを必要とせず，またメチラールに対して三フッ化ホー素が $\frac{1}{10}$ 量のときでも 32℃の低温で十分反応は進行しており，特許記載のごとく 70~80℃でなくてもよい。さらに，メチラールに対して三フッ化ホー素を $\frac{1}{10}$ 量程度に低下させても，温度を 100℃附近にすれば，MB-12 の結果の示すように十分反応は進行する。

エーテル-三フッ化ホー素複合体を触媒として使用した場合は，メチラールに直接三フッ化ホー素を吸収させたもの（実験番号 MB-6, 7）を使用したときより，苛酷な条件を必要とする。

たとえば，MB-6 の実験の示すようにメチラールに直接三フッ化ホー素を吸収させたものは温度 32℃で反応が進行しているが，ジメチルエーテル-三フッ化ホー素複合体を触媒として使用した反応 MB-3 では前者と同条件下ではほぼ同収率を得るには 80~86℃の高温を必要とする。

また，エーテル-三フッ化ホー素複合体の本反応に対する触媒能力は，次に示す順位である。



硫酸と三フッ化ホー素との触媒能力については，反応条件が異なっているので一概には比較出来ないが，取り扱い易さ，安価な点などで硫酸の方が有利であると考えられる。

また，硫酸を触媒とした場合，実験番号 T-26，MS-14，W-2 および W-3 の結果の示すように，物質収支ならびに速度の上から，100%硫酸を使用するのがよい。

2) 硫酸触媒による生成物の確認試験

次表に示すような反応条件で硫酸を触媒として反応を行ない，その生成物の確認を行なった結果について述べる。

反 応		条 件		結 果	
温度 (°C)	メチラール (mol)	硫 酸 (mol)	CO 圧 (Kg/cm ²)	CO 圧降下 (Kg/cm ²)	CO 圧降下量よりのエス テル算出量 (mol)
25	0.112	0.204	270	70	0.110

注. 反応時間 60min，オートクレーブ内容積 69cc

生成物をエーテルを用いてオートクレーブより取り出し，このエーテル溶液に無水炭酸ソーダを加えて硫酸を除去したのち，エーテルを追い出し，その残液を常圧蒸留した。この蒸留の結果，得られたものは，温度 130°C で留出したもののみであり，その量は 1.108 g であった。この留出物の試験結果を以下に示す。

(i) 物理定数の実測値は，メトキシ酢酸メチルの文献値⁴⁾と一致

沸 点	130°C	文献値	130~131°C
屈折率	1.3968 (18°C)	文献値	1.3964 (20°C)
密 度	1.058 (18°C)	文献値	1.0579 (15°C)

(ii) 試料 1.058 g に 1N-NaOH 20cc 加えて加水分解し，1N-HCl で逆滴定し，HCl の所定量 9.80cc から，エステルは 0.0102 モルと算出される。一方，1.058 g の試料がメトキシ酢酸メチルであるとして計算すれば 0.01018

モルとなる。

上記(イ)、(ロ)の結果から、この留分はメトキシ酢酸メチルであると結論される。なお、留出全量 11.08 g はメトキシ酢酸メチルとして 0.107 モルに相当し、これは上掲の表中に示した一酸化炭素の吸収量 0.110 モルに実験精度内で一致している。

§ 3.3 実験法

3.1) 原料

a) メチラール

メチラールはメタノールと共沸混合物 (99.6 % メチラール 1.4 % メタノール, B. P. 41.8°C)⁵⁾ をつくるので、市販 (特級) のメチラールに金属ナトリウムを加えて蒸留精製したものを使用した。(B. P. 42.3°C)⁵⁾

b) 100 % 硫酸

前節 § 3.2 で述べたように、物質収支および速度の点から 100 % 硫酸が望ましいので、触媒 (同時に溶媒) として使用する硫酸は厳密に 100 % になるように調整した。ここに純度 100 % とは、最小の比電導度 $0.01 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (25°C)⁶⁾ を有する濃度のことであり、この値を示すように 98 % 硫酸と発煙硫酸を適宜混合して調整した。

c) 一酸化炭素

第 1 章にて既述したとおりであるので省略する。

3.2) 装置および操作

a) オートクレーブ

ステンレス製オートクレーブ (内容積約 70 cc) を使用した。

一酸化炭素ならびに硫酸による腐蝕をさけるために、継目なしの銀のカップを挿入し、油圧ポンプで加圧することにより、オートクレーブ内壁に密着せしめた。

b) 操 作

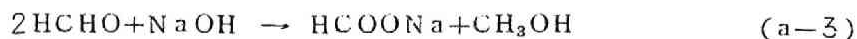
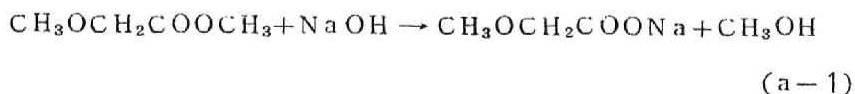
メチラールおよび硫酸を氷冷下で所定比に混合したものを上記オートクレーブに充てんし、振とう台上の電気炉に装備し、所定の反応温度に到達せしめてから、粒状苛性ソーダを脱水剤として詰めた圧力留より一酸化炭素を所定圧力まで導入し、反応を開始した。所定の反応時間で振とうを中止し、電気炉よりオートクレーブを取り出すと直ちに水で急冷し、反応液を水で定量的に取り出し分析試料に供した。

なお、温度調節は自動温度調節機によった。

3.3) 分 析 法

a) メトキシ酢酸メチル

試料液の一定量を水蒸気蒸留し、メトキシ酢酸メチルならびにメチラールを含む留出液に、一定過剰の 0.1 N-NaOH を加えて約 1 hr. 加水分解する。このとき、メトキシ酢酸メチルは (a-1) 式のごとくに加水分解されるが、(a-2) 式に示すメチラルールの加水分解によって生成したホルムアルデヒドはカンツアロー反応 (a-3) 式によって一部ギ酸ソーダとなるため、この段階での消費 NaOH 量をもってメトキシ酢酸メチルの量を求めることは出来ない。



そこで、この加水分解後の液を過剰の NaOH 存在のままで $\frac{1}{2}$ 容量程度に濃縮する。このとき、メタノールは全部蒸発し去るが、ホルムアルデヒドは一部残るので、濃縮液に 6% H_2O_2 を加えて (a-4) 式の示すようにギ酸ソーダ⁷⁾ としてから、 0.1N-HCl

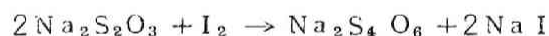
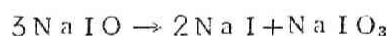
$$2\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \quad (\text{a-4})$$

で逆滴定し、メトキシ酢酸メチルとギ酸ソーダの合計を算出し、一方この中和液中のギ酸ソーダを第 1 章で既述したカン乘法で定量し、これを前者の値より減じてメトキシ酢酸メチルの量とした。

b) 残留メチラール

硫酸酸性の試料水溶液を数分間煮沸し、ホルムアルデヒドとメタノールに加水分解し、それぞれ次の分析法にしたがって定量した。

1) ホルムアルデヒドの定量法は、アルカリヨードによる酸化を利用する Romjin 法⁸⁾ にしたがった。この方法は、次のような反応式で示されるものである。



上記の加水分解したものの中一定量を取り、これに 0.1N-NaOH を加え、振りまぜをしながら一定量の 0.1N-I_2 を加え 10 min 放置後、 0.1N-HCl で酸性にし澱粉液を指示薬として、 $0.1\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で残存せるヨード量を定め、ホルムアルデヒドの酸化に消費されたヨードの量を求めた。消費された 0.1N-I_2 1cc は 0.0015 g の HCHO に相当する。なお、この方法はメタノール共存により影響されない。

ii) メタノールの定量法は第1章§3に述べた方法にしたがった。

すなわち，上記加水分解液の一定量に，アンモニア水を加えてホルムアルデヒドをウトロビンとして固定し，さらに NaOH を加え還流冷却器をつけて煮沸し，メトキシ酢酸メチルを加水分解した。しかるのちに，一定量の 2N-CrO_3 (硫酸溶液) 中に留出せしめた。このものを， 60°C の温水上で約 1 hr 加熱して完全に酸化し，冷却後 KI を加え澱粉液を指示薬として $0.1\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定して残存クロム酸量を求め，消費クロム酸量よりメタノールを算出した。 1N-CrO_3 1cc は， 6×10^{-3} モルのメタノールに相当する。このようにして得たメタノール量は，次式のごとくに計算される。

$$\text{残留メチラール} = \frac{1}{2} (\text{メタノール}-\text{メトキシ酢酸メチル})$$

i), ii) によって希められるメチラルールの値としての不一致は，5%以内である。

§ 3. 4 実 験 結 果

1) 一酸化炭素の溶解拡散の影響

速度論的実験にさきだって，本反応に対し一酸化炭素の液中への溶解拡散が律速であるか，あるいは反応自身が律速であるかを調べておくことが必要である。

これを検討するために，振とう速度および溶液の充てん量を変化させて，速度におよぼす影響の有無をみた。すなわち，反応温度 24°C において，一酸化炭素圧 100 Kg/cm^2 ，メチラール対100%硫酸のモル比 1:2 の一定条件で，70cc のオートクレープに対し液相容積を 10~30cc に変化させ，また振とう速度を正規の

表 3-3 温度の影響

実験番号	反 応 条 件						結 果			
	温度 (°C)	時間 (min)	メチラール (mol)	硫酸 (mol)	P _{CO} (kg/cm ²)	ΔP (kg/cm ²)	ΔP より計算したエステル (mol %)	エステル (mol)	残メチラール (mol %)	物質収支 (mol %)
T-0	10	10	0.100	0.204	100	4	8.6	8.2	-	-
T-8	10	180	0.0982	0.195	100	47.5	99.8	94.8	5.2	100
T-24	24	5	0.0973	0.198	100	6	12.8	12.9	-	-
T-25	24	12	0.0983	0.199	100	14	27.6	27.0	71.5	98.5
T-26	24	30	0.0973	0.198	100	28	57.6	55.8	43.1	98.9
T-12	24	100	0.0968	0.194	100	44	85.0	83.0	-	-
T-1	32	5	0.0975	0.200	100	-	-	19.0	-	-
T-2	32	16	0.0990	0.197	100	24	46.2	49.7	51.5	101.2
T-3	32	30	0.0983	0.197	100	35	65.1	61.3	38.5	99.8
T-15	32	85	0.0978	0.196	100	42	78.2	76.7	11.1	87.8
T-13	43	5	0.0982	0.196	100	13	26.0	29.5	55.0	84.5
T-14	43	18	0.0972	0.194	100	31	56.8	62.8	23.0	85.5
T-31	43	30	0.0967	0.196	100	32	59.0	65.8	0.6	66.4
T-15	43	55	0.0983	0.193	100	-	-	67.2	-	-
P-1	43	3	0.0952	0.196	300	-	-	57.2	-	-
P-3	43	94	0.0964	0.196	300	63	96.5	88.5	5.7	94.2
P-5	43	3	0.0988	0.193	200	14	34.0	30.5	55.2	85.7
P-4	43	64	0.0958	0.193	200	49	78.3	80.7	3.0	83.0
B-1	43	35	0.0490	0.094	-	-	HCHO 56.5% MeOH 112%			
B-3	32	30	0.0920	0.195	-	-	HCHO 96.5% MeOH -			

注. 使用せるオートクレーブ内容積 67cc

もよいことは、表において計算値と実際の分析値とが実験誤差内で一致していることよりわかる。

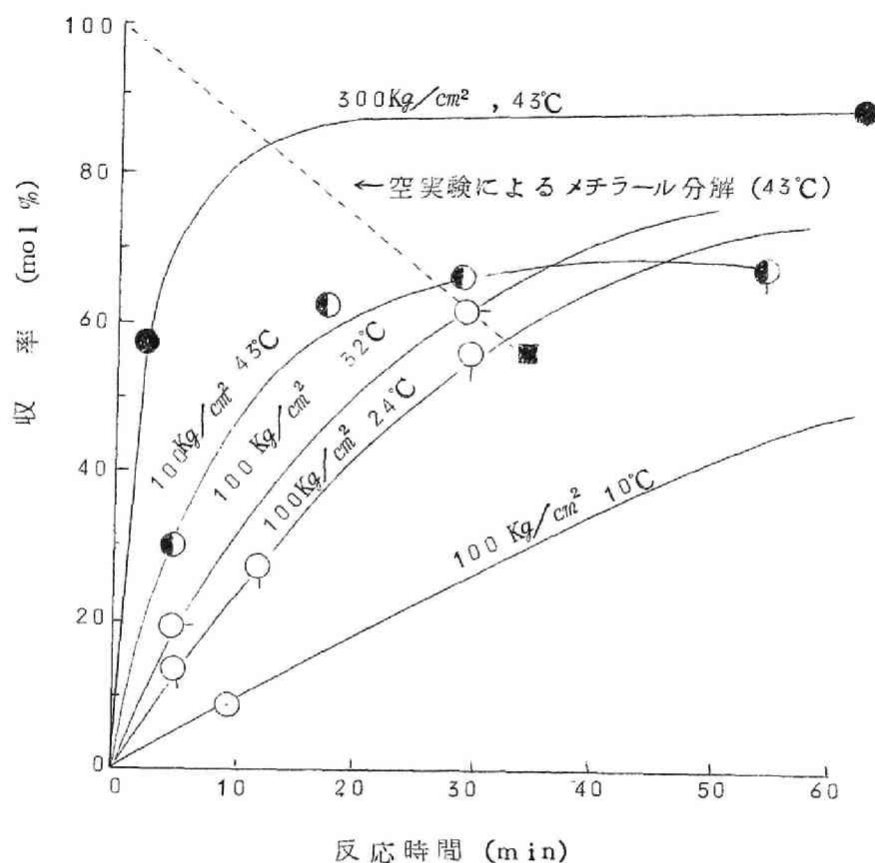


図 3—2 温度の影響

図よりわかるように、温度の上昇とともに速度は増加するが、注意すべきことは、24°Cまでは物質収支が完全であるが、43°Cになると短時間で反応が止ることであり、実験番号T-31の示すように残留メチラールはほとんど認められない。このメチラール消失の過程は不明であるが、反応液は黒褐色となりスラッジが多量生成

しているのが認められた。さらに原料液のみをオートクレーブに充てんし空実験をした結果、表中 B-1, および B-3 に示すように、32℃では30 min で僅か数%の損失であるが、43℃では同時間で40%も分解しており、原液は黒褐色となった。このように本反応においては、原料の分解が温度の影響を著るしく受けるので、反応温度は32℃までに制限される。

3) 一酸化炭素圧の影響

本反応におよぼす一酸化炭素圧の影響を検討する目的で、次のように実験を行なった。

100%硫酸0.2モル、メチラール0.1モルの一定条件で、反応温度32℃および43℃のそれぞれにおいて、一酸化炭素圧50 Kg/cm² ~ 300 Kg/cm² の範囲の種々の圧力の影響について調べた。その結果を表3-4および図3-3に示す。

図に示すごとく、一酸化炭素圧の高いほど、速度も大きくなっている。たとえば、32℃, 200 Kg/cm² では30 min で収率は92モル%であり、100 Kg/cm² では同時間で60モル%である。

4) 硫酸対メチラール充てんモル比の影響

本反応の速度におよぼす硫酸量の影響をみるために、温度32℃一酸化炭素圧50 Kg/cm² の一定条件で、硫酸量(Sモル)とメチラール(Mモル)との比S/Mを1.04から3.08まで変化させて実験を行ない、表3-5および図3-4に示す結果を得た。

硫酸量比の増加に伴って速度も増大しており、たとえばS/Mが1.04のとき反応時間40 minでの収率は38モル%であり、S/Mが1.99のとき同時間で62モル%である。

表 3-4 一 酸 化 炭 素 圧 の 影 響

項目 実験 番号	温度 (°C)	反 能 条 件				結 果				
		時 間 (min)	メチラール (mol)	硫 酸 (mol)	P _{CO} (kg/cm ²)	圧降下量 (kg/cm ²)	圧降下よりの 計 算 収 率 (mol%)	エステル (mol%)	残 留 メチラール (mol%)	物質収支 (mol%)
T-13	43	5	0.0982	0.196	100	13	26.0	29.5	55.0	84.5
T-14		18	0.0972	0.194	100	31	56.8	62.8	23.0	85.5
T-31		30	0.0967	0.196	100	32	59.0	65.8	0.6	66.4
T-15		55	0.0983	0.193	100	-	-	67.2	-	-
P-5		3	0.0988	0.193	200	14	34.0	30.5	55.2	85.7
P-1		3	0.0952	0.196	300	-	-	57.2	-	-
S-8	32	10	0.0892	0.196	50	10	19.6	20.8	77.6	98.4
S-18		20	0.0682	0.135	50	10	33.7	34.0	65.7	99.7
T-1		5	0.0975	0.200	100	-	-	19.0	-	101.2
T-2		16	0.0990	0.197	100	24	46.2	49.7	51.5	-
T-3		30	0.0983	0.197	100	35	65.1	61.3	38.5	99.8
S-10		5	0.0982	0.196	150	15	27.3	27.0	72.5	99.5
S-14		10	0.0505	0.101	150	-	-	47.0	-	-
S-15		40	0.0467	0.0934	150	-	-	84.0	15.0	99.0
S-19		18	0.0972	0.195	150	38	63.8	62.8	42.1	104.9
S-12		4	0.096	0.196	200	14	26.0	30.2	-	-
S-13		17	0.0975	0.195	200	43	75.0	70.3	28.9	99.2
S-17		30	0.0970	0.194	200	52	97.0	92.0	5.8	97.8

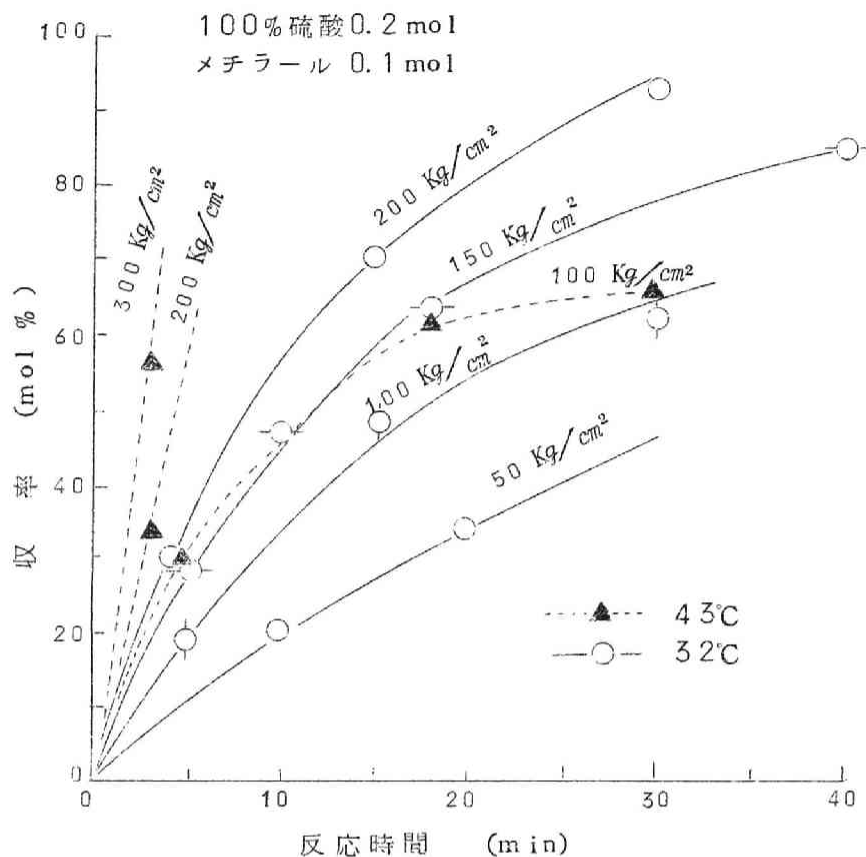


図3-3 一酸化炭素圧の影響

表3-5 硫酸対メチラール充てんモル比の影響

CO圧 50 Kg/cm² , 温度 32°C

項目 実験番号	反 応 条 件				分 析 結 果		
	時 間 (mol)	メチラール (mol)	硫 酸 (mol)	S ₀ /m ₀ * (mol比)	エステル (mol %)	残 留 メチラール (mol %)	物質収支 (mol %)
S-32	10	0.0473	0.146	3.08	25.4	—	—
S-33	15	0.0479	0.148	3.09	33.1	65.2	98.3
S-8	10	0.0982	0.195	1.99	20.8	78.6	99.4
S-18	20	0.0682	0.135	1.98	34.0	65.7	99.7
S-7	40	0.0983	0.195	1.99	61.5	34.7	96.2

(次頁に続く)

項目 実験 番号	反 応 条 件				分 析 結 果		
	時間 (min)	メチラール (mol)	硫酸 (mol)	S_0/m_0^* (mol 比)	エステル (mol %)	残 留 メチラール (mol %)	物質収支 (mol %)
S-1	10	0.0987	0.101	1.03	12.4	-	-
S-2	20	0.0977	0.101	1.04	20.4	79.9	100.3
S-3	40	0.0908	0.104	1.05	37.7	60.7	98.4

* $S_0/m_0 = \text{充てん硫酸 (モル)} / \text{充てんメチラール (モル)}$

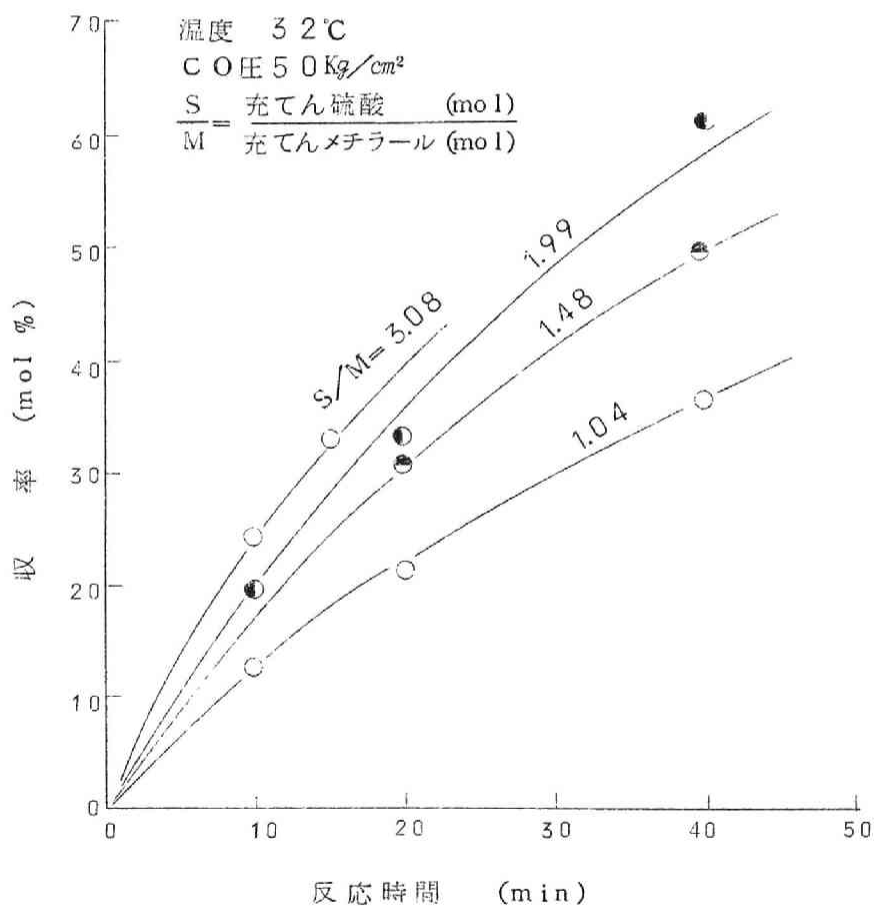


図 3-4 硫酸対メチラール充てんモル比の影響

§ 3 . 5 メチラール—硫酸混合溶液の性状

前節の実験結果を解析するために、メチラール—硫酸混合溶液の性状について知る必要がある。

硫酸にメチラールを加えると発熱をともなって溶解し合い、均一溶液を与えるが、これについて電気伝導度法ならびに氷点降下法により検討し、以下に述べる結果を得た。

5 . 1) 電気伝導度による検討

電導度測定は、マジックアイ同調方式による60サイクル交流ブリッジを用いて行なった。装置は、図3-5に示すように交流ブリッジ回路の非平衡電圧の変化は、検波(6C6)および増巾(6C5)を経てマジックアイ(6E5)に制御格子電圧の変化となっており、これに応じてマジックアイの扇形暗部の開閉角度が変化し、ブリッジが平衡に達したときにはマジックアイにかかる制御格子電圧は0となりマジックアイの扇形暗部の開閉角度が最大となる。

ブリッジにかける電圧は交流60サイクル6Vであり、辺Aは2, 10, 100, 1000Ωの四種の固定抵抗より、Bは100, 1000Ωの二種の固定抵抗および容量0.03~0.1μFの五種のコンデンサーより、測定辺Cは可変抵抗(最小刻目盛0.01Ω)よりなり、Xに測定用セルを挿入する。なお、辺Bにおいて、抵抗と並列に入っているコンデンサーは電極間の静電容量のリアクタンスを補償して正確に平衡点をもとめるためであり、またセルはゴム栓をして湿気の流入を防いだ。

完全に平衡に達したとき、すなわちマジックアイの扇形暗部の最大開閉なるときの辺Cの値がC₁であれば、セル内の溶液の抵抗は、次式のように計算される。

($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) は

$$\kappa_{\text{soln.}} = \frac{C}{R_{\text{soln.}}} \quad (5.2)$$

ただし, C はセル定数 (0.870cm^{-1})*

メチラルの比電導 $\kappa_{\text{meth.}}$ は, 上式で求められる $\kappa_{\text{soln.}}$ と
100%硫酸の比電導度 κ_s ($= 0.0103 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)⁶⁾ とから

$$\kappa_{\text{meth.}} = \kappa_{\text{soln.}} - \kappa_s \quad (5.3)$$

次項で後述するように, メチラルは二酸塩基と考えられるので,
当量電導度 Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq.}^{-1}$) は

$$\Lambda = \frac{(M_s S_0 + M_{\text{meth.}} m_0) (\kappa_{\text{soln.}} - \kappa_s)}{2 m_0 d} \quad (5.4)$$

ただし, m_0 : 充てんメチラル (mol)

S_0 : 充てん硫酸 (mol)

$M_s, M_{\text{meth.}}$: 夫々, 硫酸, メチラルの分子量

d : メチラルー硫酸混合溶液の実測密度

(g/cm^3)

測定値 $R_{\text{soln.}}$, およびこの $R_{\text{soln.}}$ を使って以上の各式から求められる結果を表3-6ならびに図3-6に示す。なお, 測定温度は室温 ($25^\circ \pm 1^\circ \text{C}$) である。

既述のごとく, 100%硫酸は $0.0103 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なる比電導度を有しているが, メチラルの比電導度は0.00である。したがって, メチラルを硫酸に加えていくと, 本来ならば電導度は減少すべきであるが, 図に示すように漸次増加し, 7規定附近で最大値を

* セル定数の決定は, 常法に従い KCl 標準溶液¹⁾ を使用して行った。

表 3-6 メチラール-硫酸溶液の電気伝導度

温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 100% 硫酸の比電導度 $0.0103 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$, Cell const. 0.870

$\frac{S_o}{m_o}$ (mol比)	Density of soln. (g/cc)	Normalty (g-eq./l)	$R_{\text{soln.}}$ (Ω)	S.C _{soln.} $\kappa_{\text{soln.}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	S.C _{meth.} $\kappa_{\text{meth.}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E.C _{meth.} Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{eq.}^{-1}$)	Diss. digree α	Equil. const. K $\times 10^4$
423	1.870	0.0900	51.8	0.0168	0.0065	72.2	—	—
137	1.870	0.278	31.0	0.0280	0.0173	62.2	0.691	2.4
102	1.860	0.371	28.0	0.0311	0.0208	56.0	0.622	2.5
31.3	1.831	1.18	17.4	0.0499	0.0396	33.5	0.372	3.5
22.6	1.736	1.54	15.8	0.0552	0.0499	27.7	0.308	3.5
14.4	1.714	2.37	14.7	0.0583	0.0480	21.4	0.237	3.5
9.0	1.672	3.64	12.7	0.0684	0.0681	15.9	0.177	3.6
3.8	1.542	7.00	11.5	0.0755	0.0652	9.32	0.103	3.7
2.1	1.451	10.0	13.5	0.0680	0.0577	5.77	0.0642	3.1

注. S_o : 100%硫酸 (モル), m_o : メチラール (モル), S.C.: 比電導度, R: 抵抗, soln.: 溶液, meth.: メチラール, E.C.: 当量電導度, Diss.: 解離, Equil. const. K: 後述の (5.2.15) なる反応式に対する平衡定数 [計算式 (5.2.17)]

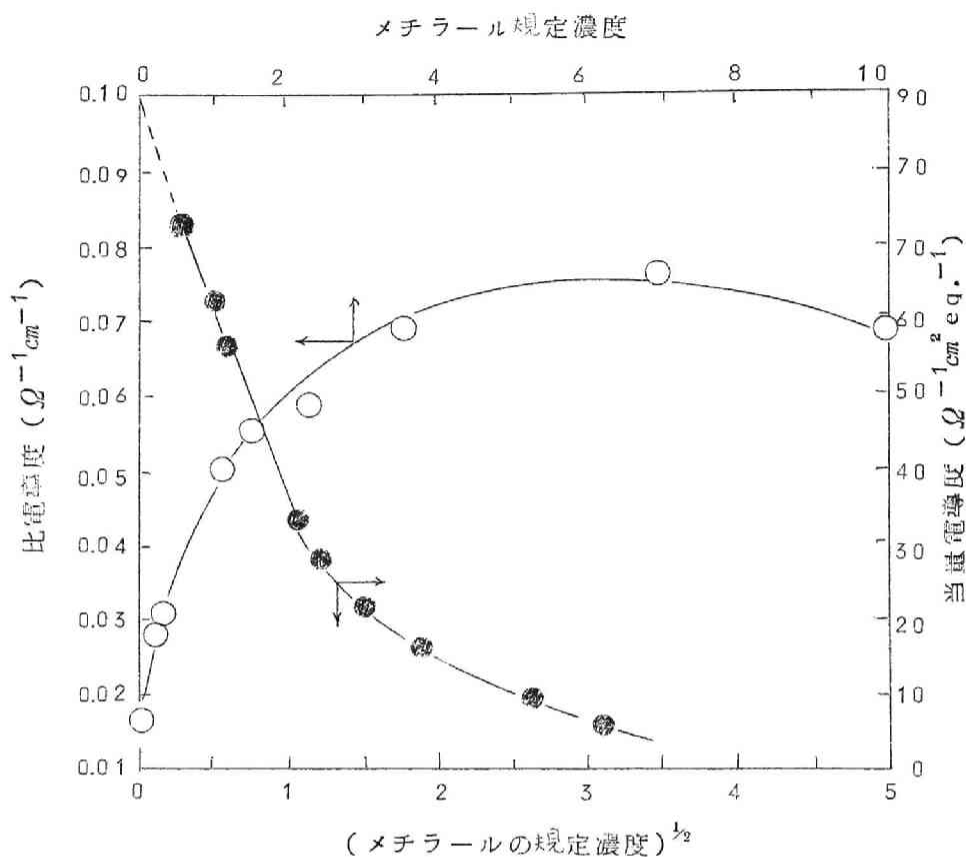


図3-6 メチラール-硫酸溶液の電気伝導度

示している。このことは、溶液中でイオン化が起っていることを示唆するものである。この図に示したコウラウシェプロット、すなわち当量電導度 Λ とメチラール規定濃度の $1/2$ 乗の値とのプロットより、無限大希釈度 Λ_{∞} を求めると約90という値を得る。これを利用して、解離度 $(\Lambda/\Lambda_{\infty})$ を求めると、表中に示したようになり、また後述するような平衡を考えると、平衡定数は、ほぼ一定であって 10^{-4} のオーダーである。

5.2) 氷点降下法による検討

前項の電気伝導度によって得られた結果をさらに明確にするために、メチラール—硫酸溶液の氷点降下を測定した。

測定に際しては、防湿を完全にするために、攪拌棒をガラス管のガイドに通し、このガイド管の上部は軟質のゴム管で封じ込み、外部から湿気の入らぬようにした。また、メチラルルの導入はマイクロ注射器を使用した。

測定結果を、表 3-7 および図 3-7 に示す。

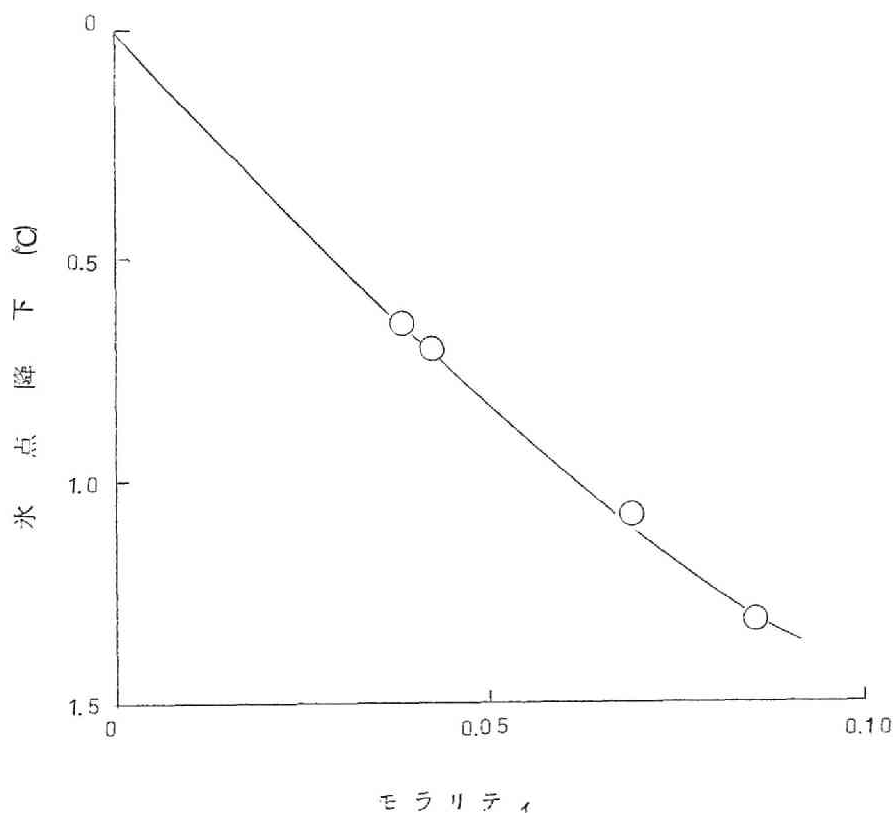


図 3-7 メチラール—硫酸溶液の氷点降下

表 3-7 メチラール-硫酸溶液の氷下降下

H_2SO_4 (mol)	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (mol)	$\frac{S_0}{m_0}$ (mol 比)	molality (mol/Kg)	ΔT (°C)	$\frac{\Delta T}{mK_f}$	解離度 α	平衡定数 $K \times 10^4$
0.274	0.00113	242	0.0422	0.713	2.82	0.91	5.3
0.274	0.00231	119	0.0862	1.311	2.52	0.76	5.2
0.475	0.00181	264	0.0388	0.658	2.84	0.92	5.6
0.475	0.00321	148	0.0692	1.078	2.59	0.80	5.0

$$K_{av} = 5.3 \times 10^{-4}$$

注. $S_0/m_0 = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (mol)} / \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 \text{ (mol)}$

K_f = 硫酸の凝固点降下定数 6.0 deg. Kg/mol

100%硫酸の凝固点 10.36°C

m = molality

この測定結果について，以下のように考察する。

溶媒である硫酸にメチラールを m_0 モル加え硫酸の氷点降下が $T^\circ\text{C}$ であるとき，熱力学的関係式 (5.2.1) 式より (5.2.2) 式を得る。

$$-dT = \left(\frac{RT_0^2}{\Delta H_0^f} \right) d \ln N_s \quad (5.2.1)$$

ただし， R : ガス定数， N_s : 硫酸のモル分率

T_0 : 100%硫酸の凝固点 (10.36°C)⁹⁾

ΔH_0^f : 100%硫酸の融解熱 ($2605 \text{ cal mol}^{-1}$)⁹⁾

$$-\frac{dT}{dm_0} = \left(\frac{RT_0^2}{\Delta H_0^f} \right) \frac{d \ln N_s}{dm_0} \quad (5.2.2)$$

今， s_0 モルの硫酸中に m_0 モルのメチラールを加えた場合， (5.2.3) 式のごとく 1 モルのメチラールが i モルの硫酸と反応して r

モルの R^+ , q モルの Q^{++} および i モルの HSO_4^- を生ずると仮定
 る。ただし、今の場合 3 価以上のイオンは考慮しないこととする。



解離度を α とすれば、 N_s は

$$N_s = \frac{s_0 - i m_0 \alpha}{m_0 + s_0 + (r + q - 1) m_0 \alpha} \quad (5.2.4)$$

したがって、

$$\frac{d \ln N_s}{d m_0} = \frac{-[1 + (i + r + q - 1) \alpha] s_0}{(s_0 - i m_0 \alpha) \{m_0 + s_0 + (r + q - 1) m_0 \alpha\}} \quad (5.2.5)$$

分母分子を s_0^2 で除するとき、 m_0/s_0 は 0.01 ~ 0.004 の範囲
 の値であり、かつ $\alpha < 1$ であることを考慮すれば、分母 ≈ 1 とおい
 てよく、

$$\frac{d \ln N_s}{d m_0} = - \frac{1}{s_0} [1 + (i + r + q - 1) \alpha] \quad (5.2.6)$$

これを (5.2.2) 式に代入すれば

$$\frac{dT}{d m_0} = \frac{RT_0^2}{s_0 \Delta H_0^f} [1 + (i + r + q - 1) \alpha] \quad (5.2.7)$$

s_0 モルの硫酸に m_0 モルのメチラールを加えたときの、メチラ
 ールのモラリティ、濃度を m とすると (5.2.7) 式は

$$\frac{dT}{d m} = \frac{M_s RT_0^2}{1000 \Delta H_0^f} [1 + (i + r + q - 1) \alpha] \quad (5.2.8)$$

$$= K_f [1 + (i + r + q - 1) \alpha] \quad (5.2.9)$$

ただし M_s = 硫酸の分子量

$$K_f = \frac{M_s R T_0^2}{1000 \Delta H_0^f} = \text{硫酸の凝固点降下定数}$$

ΔH_0^f , M_s , および T_0 に上記の諸数値を代入すると, K_f の値は $6.0 \text{ deg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Kg}$ となる。

図 3-7 からわかるように, ほとんど直線的であるから dT/dm を $\Delta T/m$ で置きかえて差し支えなく, (5.2.9) 式は

$$\frac{\Delta T}{m} = K_f \{ 1 + (i + r + q - 1) \alpha \} \quad (5.2.10)$$

(5.2.3) 式において, 電荷関係より

$$i = r + 2q \quad (5.2.11)$$

表中に示した $\Delta T/(m K_f)$ の値は, 測定した範囲では 2.5 ~ 2.8 であり, また解離度 α は 1 より小さいから

$$i + r + q > 2.5 \quad (5.2.12)$$

(5.2.10) 式, (5.2.11) 式, および (5.2.12) 式を使って, 以下に示すようにして, i , r , および q を決定する。

a) R^+ のみの場合:

$q = 0$ であり, また R^+ はメチラールにプロトンが 1 個附加したものであるから $r = 1$, したがって $i = r = 1$ である。これを (5.2.12) 式に代入すると $q > 0.5$ となり, 元来 $q = 0$ であるということに反する。したがって, この場合には解は存在しない。

b) Q^{++} のみの場合:

$r = 0$ であり, また Q^{++} はプロトンが 2 個附加したものである。したがって, $q = 1$, $i = 2$ でなければならぬ。 $q = 1$, $r = 0$ を (5.2.11) 式に代入すれば $i = 2$ となり, また (5.2.12) 式に代入すれば $i > 1.5$ となって, $i = 2$ は満足すべき解である。

c) R^+ が炭素数 1 個, Q^{++} が炭素数 2 個のものとする場合:

炭素数収支より，次の関係式を得る。

$$3 = r + 2q \quad (5.2.13)$$

(5.2.11) 式と (5.2.13) 式とより， $i = 3$ となる。この場合，酸素数に対しても次の二つの場合がある。

イ) R^+ が酸素数 1 ケ， Q^{++} が酸素数 1 ケ

酸素数関係より

$$2 = r + q \quad (5.2.14)$$

(5.2.13) 式と (5.2.14) 式とから， $r = q = 1$

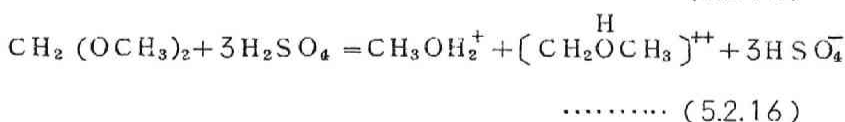
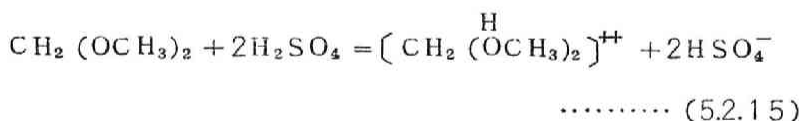
を得，これは (5.2.12) 式を満足している。

ロ) イ) 以外の酸素数を有する R^+ および Q^{++} を考えることは困難である。

d) R^+ が炭素数 2 ケ， Q^{++} が炭素数 1 ケの場合

この場合も c) と同様に考えれば， $i = 3$ ， $r = q = 1$ という解が得られるが，実際これに適合する反応を考えることは出来ない。

以上より，満足すべき (i, r, q) は， $(2, 0, 1)$ および $(3, 1, 1)$ となる。これらに相当して考えられる実際の反応式としては，次の二式があり，いずれがこの反応の解析に対して妥当であるかを以下に述べる方法で検討した。



もし，(5.2.16) 式が妥当であれば，メタノールは酸性触媒で $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ の一酸化炭素圧および 30°C 前後のおだやかな条件では反応しないことが第 1 章および第 2 章において判明* している

* H_2SO_4 触媒で， 200°C 以下では，メタノールと一酸化炭素とは反応しない
(竹崎，「化学と工業」17 114 (1964))

ので、一酸化炭素の反応相手は $\left[\text{CH}_2\overset{\text{H}}{\text{OCH}_3} \right]^{++}$ と考えてよく、したがってメチラール—硫酸系に余分のメタノールを添加すれば、このものの平衡濃度が減少して、速度は低下するはずである。

そこで、反応温度 24°C 、一酸化炭素圧 $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、メチラール 0.1 モル、 100% 硫酸 0.2 モルの一定条件において、メタノールをメチラールに対して 25 モル%、 50 モル% 添加して反応を試み、その結果を図 3-8 および表 3-8 (次頁) において示した。

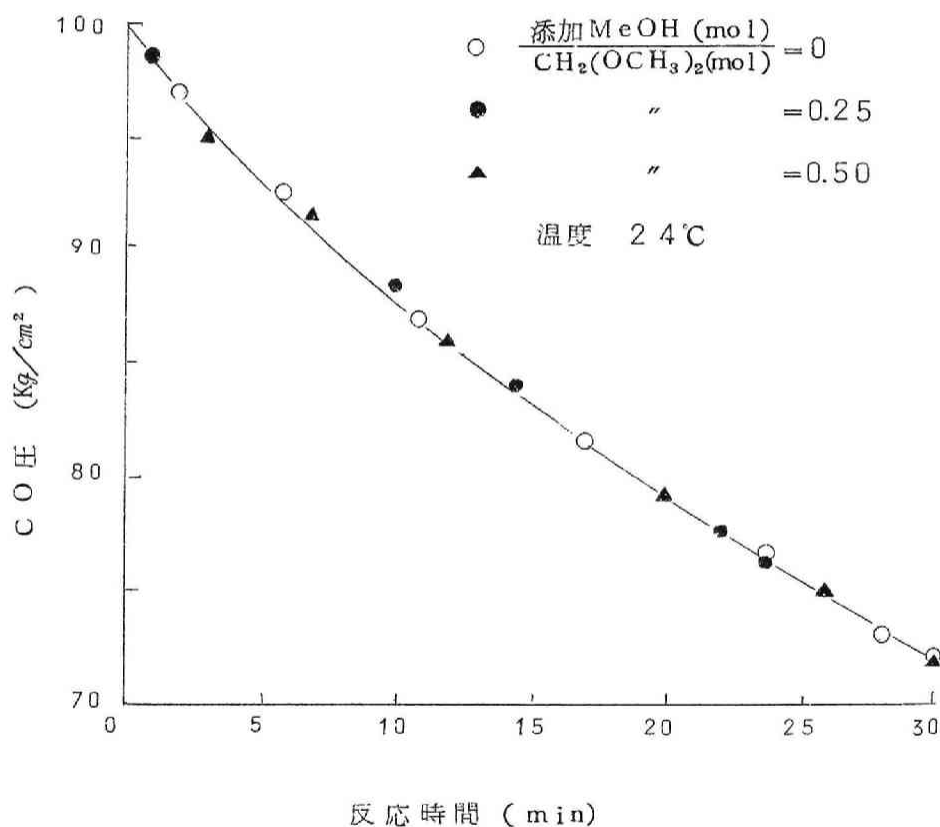


図 3-8 メタノール添加の影響
(圧力降下曲線)

表 3-8 メタノール添加の影響

温度 24℃, CO 圧 100 Kg/cm², 時間 30 min.

項目 実験 番号	反 応 条 件			結 果			
	H ₂ SO ₄ (mol)	CH ₂ (OCH ₃) ₂ (mol)	MeOH (mol)	ΔP (Kg/cm ²)	エステル (mol %)	HCHO* (mol %)	MeOH** (mol %)
T-26	0.198	0.0973	0	28	55.8	—	146
M-1	0.199	0.101	0.025	28	52.5	46.7	—
M-2	0.196	0.0988	0.050	29	53.7	46.1	203

注. * HCHO は残留メチラールに相当

** MeOH = { (添加 MeOH) + (残留メチラールからの MeOH) + (エステルからの MeOH) } / 充てんメチラール

この結果, 添加メタノールの速度におよぼす影響のないことがわかり, (5.2.16) 式を採用することは出来ず, (5.2.15) 式に基く反応が妥当であると考えられる。

(5.2.15) 式に対する平衡定数は, 次式 (5.2.17) のごとくに表わされる。

$$K = \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha) \left(\frac{s_0}{m_0} - 2\alpha \right)^2} \quad (5.2.17)$$

この式において, s_0 , m_0 は, 夫夫充てん硫酸およびメチラルールのモル数を表わし, 解離度 α は次のように算出される。

電解質溶液に関するアレニウスの理論¹⁰⁾より, 電気伝導度法からは

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (5.2.18)$$

氷点降下法からは

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{m K_f} - 1 \right) \quad (5.2.19)$$

(5.2.17)式, (5.2.18)式および(5.2.19)式によって平衡定数を計算すると, 表3-6および表3-7の最後列に示すようになり, ほぼ一定の平衡定数を得, 10°C において 5.3×10^{-4} , 25°C において 3.3×10^{-4} である。

表3-6の最後の二行は, 実際に反応を行なった濃度における解離度を求めたもので, かかる高濃度の溶液は理想溶液ではないので, ここに得られた濃度表示を用いた平衡定数は, 上記の値とやや異なる。しかし, オーダーが 10^{-4} と極く小であることが後述の計算に重要である。

以上, 本節において明きらかにしたのは次の諸点である。

メチラールは硫酸と発熱をともなって溶解し合って均一溶液となり, プロトン^Hを2ヶ附加したコンプレックスイオン $[\text{CH}_2(\text{OCH}_3)]^{++}$ を生成し, 硫酸アニオン HSO_4^- と解離平衡にあることを, 電気伝導度および氷点降下の二方法により明きらかにした。また, その平衡定数は, 10°C で 5.3×10^{-4} , 25°C で 3.3×10^{-4} である。

また, この二値よりメチラールと硫酸との反応熱 ΔH は, よく知られている熱力学の式(5.2.20)を利用して, 次のように計算される。

$$\frac{\partial \ell_{\text{NK}}}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.2.20)$$

測定温度の変化範囲は $10^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$ と小さく, ΔH は近似的に一定とみなして差し支えないから, (5.2.20)式より

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{R \ell_{\text{N}}(K_{25^{\circ}\text{C}} / K_{10^{\circ}\text{C}})}{\{(1/T_{10^{\circ}\text{C}}) - (1/T_{25^{\circ}\text{C}})\}} = \frac{1.99 \times 2.3 \log(3.3/5.3)}{\{(1/283) - (1/298)\}} \\ &= -5.3 \text{ (Kcal/mole)} \end{aligned}$$

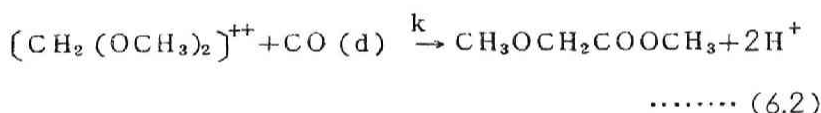
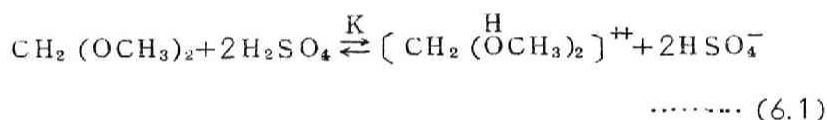
すなわち, メチラールと硫酸との反応(5.2.15)は, 約5.3

Kcal mole⁻¹ の発熱反応である。

§ 3 . 6 解 析

本実験は，回分式反応方法にしたがって行なったので，時間の経過とともに，一酸化炭素圧，液相組成の変化や原料の分解などが起るので，時間を変数として含む速度式では解析が複雑困難となるため，初速度をもって論議を進めることとする。

前節で詳述したように，メチラールは硫酸中で (6.1) 式で示される平衡関係にあり，生成したコンプレックス $[\text{CH}_2(\overset{\text{H}}{\text{OCH}_3})_2]^{++}$ と溶解一酸化炭素とが (6.2) 式に示されるように進行する液相反応と考えられる。



初速度は，一酸化炭素のフュガシティおよびコンプレックスの濃度に関して，それぞれの一次であると仮定すれば

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = k f_{\text{CO}} \left(\frac{p}{m_0}\right) \quad (6.3)$$

ただし， y = 生成エステル／充てんメチラール (モル比)

p = (6.1) 式の平衡におけるコンプレックスのモル数

m_0 = 充てんメチラール (モル)

f_{CO} = 一酸化炭素のフュガシティ (Kg/cm²)

t = 時間 (min)

コンプレックス対充てんメチラルのモル比 (p/m_0) は以下

の手続きにより求める。

(6.1) 式の平衡は

$$K = \frac{4P^3}{(1-P)(S-2P)^2} \quad (6.4)$$

ただし, $P = \frac{p}{m_0}$, $S = \frac{s_0}{m_0}$, $s_0 =$ 充てん硫酸 (モル)

(6.4) 式の三次式の根は

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{1+S}{1+K^{-1}} + \left[\frac{1}{2} \{ -r + (r^2 + 4q^3)^{1/2} \} \right]^{1/3} \\ + \left[\frac{1}{2} \{ -r - (r^2 + 4q^3)^{1/2} \} \right]^{1/3} \quad (6.5)$$

ただし,

$$q = -\frac{1}{9} \cdot \frac{(1+S)^2}{(1+K^{-1})^2} + \frac{1}{12} \cdot \frac{S(S+4)}{(1+K^{-1})} \quad (6.6)$$

$$r = -\frac{2}{27} \cdot \frac{(1+S)^3}{(1+K^{-1})^3} + \frac{1}{12} \cdot \frac{S(S+1)(S+4)}{(1+K^{-1})^2} \\ - \frac{1}{4} \cdot \frac{S^2}{(1+K^{-1})} \quad (6.7)$$

$K \approx 10^{-4}$ のオーダーであるので, 現反応条件下すなわち硫酸対メチラル充てんモル比 $1 \leq S \leq 3$ では, r の各項の大きさは次のようになる

$$\text{第1項: } 6.0 \times 10^{-13} \leq \left| \frac{2}{27} \cdot \frac{(1+S)^3}{(1+K^{-1})^3} \right| \leq 4.8 \times 10^{-12}$$

$$\text{第2項: } 6.7 \times 10^{-9} \leq \left| \frac{1}{12} \cdot \frac{S(1+S)(4+S)}{(1+K^{-1})^2} \right| \leq 7 \times 10^{-8}$$

$$\text{第3項: } 2.5 \times 10^{-5} \leq \left| \frac{1}{4} \cdot \frac{S^2}{(1+K^{-1})} \right| \leq 2.3 \times 10^{-4}$$

したがって， r の第1項および第2項は第3項に比べて十分小さく無視して差し支えない。

また， r^2 と q^3 については， $r^2 \gg q^3$ なることが次の値よりわかる。

$$2.5 \times 10^{-9} \leq r^2 \approx \frac{S^4}{4^2 (1+K^{-1})^2} \leq 2 \times 10^{-7}$$

$$6.4 \times 10^{-14} \leq q^3 \leq 5.4 \times 10^{-12}$$

これらのことより，(6.5)式は近似的に

$$P \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{1+S}{1+K^{-1}} + \frac{S^{\frac{2}{3}}}{[4(1+K^{-1})]^{\frac{1}{3}}} \quad (6.8)$$

(6.8)式において

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{1+S}{1+K^{-1}} \ll \frac{S^{\frac{2}{3}}}{[4(1+K^{-1})]^{\frac{1}{3}}}$$

であるから， P の近似式として(6.9)式を得る。

$$P \approx \frac{S^{\frac{2}{3}}}{[4(1+K^{-1})]^{\frac{1}{3}}} \approx \left(\frac{K}{4} \right)^{\frac{1}{3}} S^{\frac{2}{3}} \quad (6.9)$$

したがって，(6.9)式を(6.3)式に代入すれば，初速度式の近似表現として次式を得る。

$$\left(\frac{dy}{dt} \right)_0 = k' f_{c0} \left(\frac{S_0}{m_0} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.10)$$

$$\text{ただし, } k' = k \left(\frac{K}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

(6.10)式を用いて、実験結果について検討する。

初速度の求め方については、前章において既に述べた方法を適用する。すなわち、収率(y)―時間(t)曲線を $y=f(t)$ で再現出来る実験式をつくり、この時間0における微係数を用いた。得られた初速度は、表3-9に示すとおりである。

表 3 - 9 初 速 度 の 求 め 方

検討 目的	条 件				結 果			
	温度 (C)	圧 力 (Kg/cm ²)	S_0/m_0	$(S_0/m_0)^{2/3}$	$a \times 10^4$	$b \times 10^2$	$(\frac{dy}{dt})_0 \times 10^2$	適 用 範 囲
温 度 の 影 響	10				-	-	0.82	(接線法で求む)
	24	100	2.02	1.59	3.5	2.25	2.25	30min.まで
	32				6.4	3.94	3.94	30 "
	43				2.4	7.40	7.40	15 "
圧 力 の 影 響	32	50			1.4	2.04	2.04	30min.まで
	32	100			6.4	3.94	3.94	30 "
	32	150			14.0	6.20	6.20	30 "
	32	200	2.06	1.61	27.0	8.50	8.50	20 "
	43	100			24.0	7.40	7.40	10 "
	43	200			-	-	13.5	(接線法で求む)
	43	300			-	-	21.9	(")
S_0/m_0 の 影 響			1.04	1.02	0.72	1.28	1.28	40min.まで
			1.48	1.80	0.92	1.68	1.68	40 "
	32	50	1.99	1.59	1.40	2.04	2.04	40 "
			3.08	2.13	2.90	2.74	2.74	20 "

注。実験式： $y = at^2 + bt$, t = 時間 (min)

$$y = \frac{\text{生成エステル (mol)}}{\text{充てんメチラール (mol)}}$$

$$\frac{S_0}{m_0} = \frac{\text{充てん硫酸 (mol)}}{\text{充てんメチラール (mol)}}$$

6. 1) 一酸化炭素圧力の影響に対する検討

硫酸対メチラルの一定充てんモル比2.0を、反応温度32℃および43℃のそれぞれにおける一酸化炭素圧の初速度におよぼす影響は、図3-9に示すとおりである。

この図から、初速度は一酸化炭素のフュガシテ、の一次に比例していることがわかる。

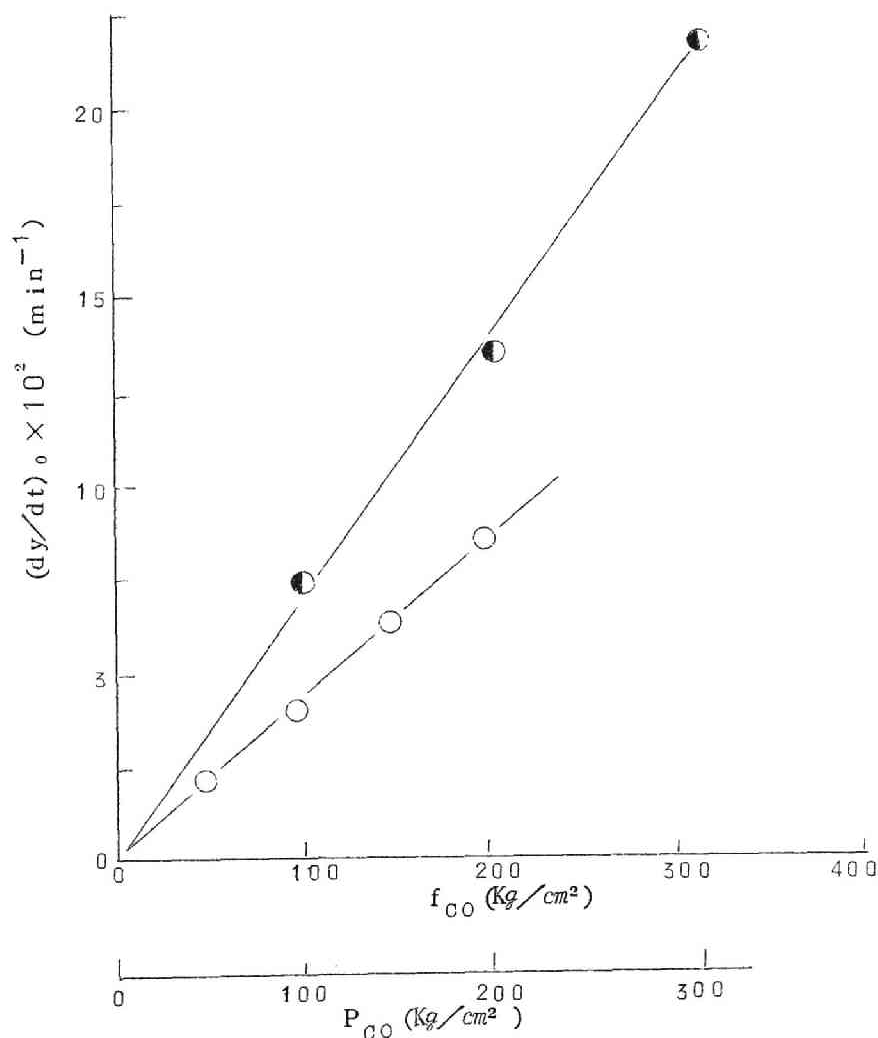


図3-9 CO圧の初速度におよぼす影響

43℃の場合，各実測点が直線からはずれているが，これは速度の大きいために生ずる実験誤差に起因するものと考えられる。

以上の結果から，(6.10)式の一酸化炭素圧に関する項は妥当であると結論し得る。

6.2) 硫酸対メチラール充てんモル比の影響に対する検討

反応温度32℃および一酸化炭素圧50Kg/cm²の一定条件下において，硫酸(S₀)対メチラール(m₀)の充てんモル比(S₀/m₀)の初速度におよぼす影響について検討する。

(S₀/m₀)の $\frac{2}{3}$ 乗に対して初速度を点綴すると，図3-10

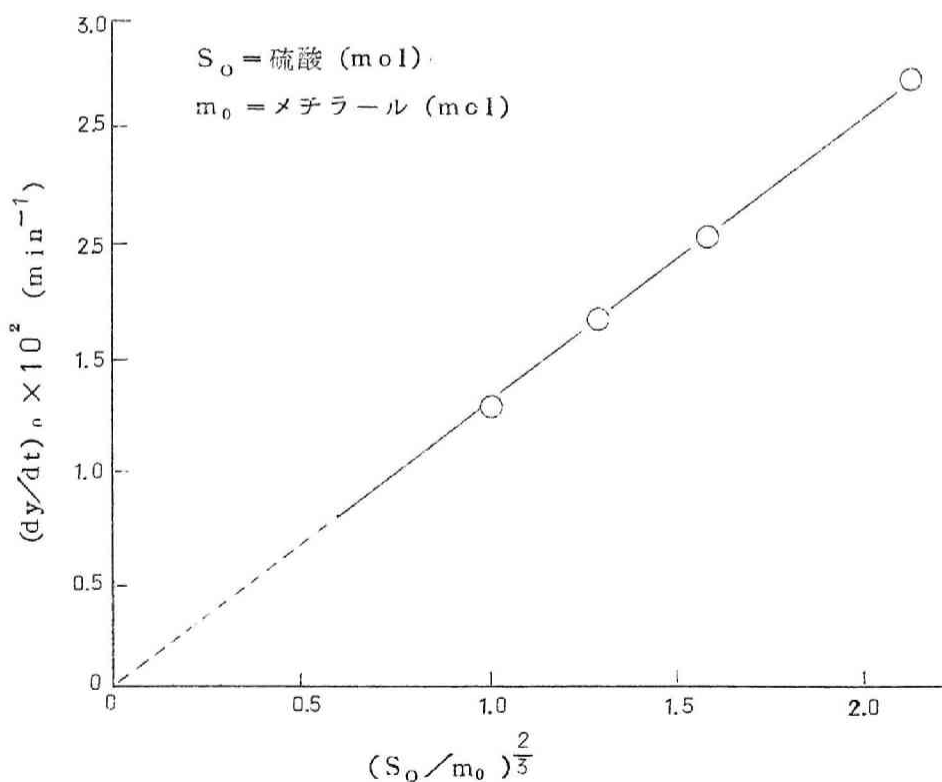


図3-10 硫酸対メチラール充てんモル比の影響

のようになり，これらの両者の間に直線関係がある。したがって，
 (6.10) 式の硫酸対メチラール充てんモル比に関する表現は正しいものであると云い得る。

6.3) 温度の影響に対する検討

前節で詳述したごとく，(6.1) 式の平衡定数が 10°C で 5.3×10^{-4} であり，また反応熱は約 $5.3 \text{ Kcal mole}^{-1}$ であるので，これらの値を利用して 32°C および 43°C の平衡定数を算出すると，表 3-10 の第三列に示す値となる。

この平衡定数および実測初速度を用い，(6.10) 式より速度定数を求めると，表 3-10 の最後列に示す結果を得る。

すなわち， 10°C ， 24°C ， 32°C ， 43°C の各反応温度における速度定数 ($\text{min}^{-1} \text{ Kg}^{-1} \text{ cm}^{+2}$) は，それぞれ 1.03×10^{-3} ， 3.22×10^{-3} ， 6.48×10^{-3} および 1.28×10^{-2} である。

速度定数の温度変化は，次頁図 3-11 に示すとおりであり，これより本反応の活性化エネルギーとして約 $14 \text{ Kcal mole}^{-1}$ を得

表 3-10 温度の影響に対する計算結果

条 件		計 算 結 果			
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	f_{CO} (Kg/cm^2)	K	$(\frac{K}{4})^{\frac{1}{3}}$	$(\frac{dy}{dt})_0$ (min^{-1})	速度定数 k ($\text{min}^{-1} \text{ Kg}^{-1} \text{ cm}^{+2}$)
10	99.0	5.3×10^{-4}	5.05×10^{-2}	0.82×10^{-2}	1.03×10^{-3}
24	99.5	3.3×10^{-4}	4.30×10^{-2}	2.25×10^{-2}	3.32×10^{-3}
32	99.8	2.3×10^{-4}	3.82×10^{-2}	3.94×10^{-2}	6.48×10^{-3}
43	100	2.0×10^{-4}	3.63×10^{-2}	7.40×10^{-2}	1.28×10^{-2}

注. $P_{\text{CO}} = 100 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ ， $(S_0/m_0)^{\frac{2}{3}} = 1.59$

る。

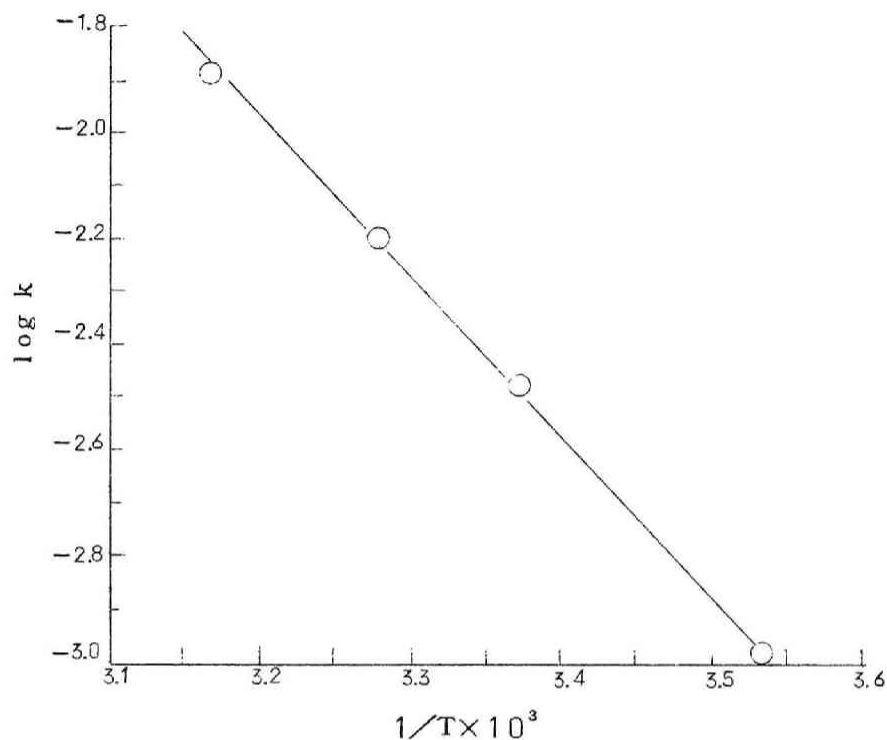


図 3-11 速度定数の温度係数

§ 3.7 総 括

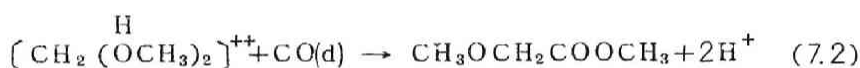
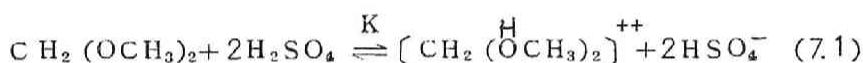
高圧下において、メチラールと一酸化炭素とによりメトキシ酢酸メチルを合成する反応に関して、三フッ化ホウ素を触媒として用い、ほぼ特許通りの結果を得ることができたが、新たに硫酸を触媒として利用しても、この反応が容易に起ることを見出したので、硫酸を溶媒兼触媒として採用し、速度論的研究を行なって次の諸点を明らかにした。

- 1) メチラールは硫酸中で次頁(7.1)式の示すごとく HSO_4^-

とコンプレックス $[\text{CH}_2(\overset{\text{H}}{\text{OCH}_3})_2]^{++}$ と解離平衡にあることを、電気伝導度法ならびに氷点降下法によって明確にした。

平衡定数（モル分率表示）は 10°C で 5.3×10^{-4} ， 24°C で 3.3×10^{-4} であり，またこの反応の反応熱は 5.3 Kcal/mole である。

2) 一酸化炭素との反応は (7.1) 式で生成したコンプレックス $[\text{CH}_2(\overset{\text{H}}{\text{OCH}_3})_2]^{++}$ と溶解一酸化炭素とにより液相中で反応するものであり，その速度は一酸化炭素のフュガシティの一次およびコンプレックス濃度の一次に比例し，(7.3) 式の示すように初速度は硫酸対メチラール充てんモル比の $\frac{2}{3}$ 乗に比例する。



$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = k \left(\frac{K}{4}\right)^{\frac{1}{3}} f_{\text{CO}} \left(\frac{S_0}{m_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.3)$$

ここで， $y = \frac{\text{生成エステル (モル)}}{\text{充てんメチラール (モル)}}$

S_0 = 充てん硫酸 (モル)

m_0 = 充てんメチラール (モル)

f_{CO} = 一酸化炭素のフュガシティ (Kg/cm^2)

t = 時間 (min)

3) 本反応の速度定数は 10°C ， 24°C ， 32°C ，および 43°C において，速度定数 ($\text{min}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{cm}^{+2}$) は夫夫 1.03×10^{-3} ， 3.32×10^{-3} ， 6.48×10^{-3} ， 1.28×10^{-2} であり，本反応の活性化エネルギーは約 $14 \text{ Kcal mole}^{-1}$ である。

4) メチラールの起す副反応は温度および水によって著るしい影響を受ける。したがって，使用する硫酸は純度 100% のものがよく，また最適温度は 32°C である。

引 用 文 献

- 1) W.F.Gresham, U.S.P.2449878 (1947)
- 2) W.F.Gresham, U.S.P.2286034 (1942)
- 3) W.F.Gresham, R.E.Brooks, U.S.P.2273269 (1942)
- 4) H.Mulliken, "Identification of pure organic
compounds" 1:3162, Jhon Willy & Sons
Inc. (1949)
- 5) J.Timmermans, "Physico-Chemical constants of pure
organic Compounds" p.41, Eleservier
Publishing Company Inc. (1950)
- 6) A.Hantzsch, Zeitsch, für Phys, Chem. 61 257
(1908)
- 7) J.F.Walker, "Formaldehyde" p.185 山本為親訳 楓書
店 (1960)
- 8) 7) に同著 p.388
- 9) R.J.Gillespie, E.D.Hughes, C.K.Ingold, J.Chem.
Soc. 2473 (1950)
- 10) M.Hughes, "Physical Chemistry" p.823
Pergamon Press, London. (1957)
- 11) 後藤康平編 "物理化学実験法" p.111 共立出版社 (昭37)

第 2 篇

ジメチルホルムアミドの 高 圧 合 成

第 1 章 ジメチルホルムアミドの 高圧一段合成

§ 1 . 1 緒 言

ジメチルホルムアミドは，ポリアクリル繊維の紡糸溶剤¹⁾や，パラフィン系から非パラフィン系炭化水素の分離に，または気体の洗滌（たとえば，青酸，亜硫酸ガス，塩化水素，アセチレン）の溶剤として利用され，工業的に非常にすぐれた溶剤であることは周知のとおりで，今後ますますその需要は増加するものと思われる。

一般に，ジメチルホルムアミドの製法は，

- (i) ジメチルアミドとギ酸エステル^{2) 3) 4)}
- (ii) ジメチルアミン塩酸塩とホルムアミド⁵⁾
- (iii) 加圧下でジメチルアミンと一酸化炭素^{6) 7) 8)}

等の反応で行なわれているが，いずれの方法においてもジメチルアミンを出発物質としている。これらの諸方法に対し，du Pont⁹⁾の特許にみられるところのジメチルホルムアルデヒドの基礎物質であるアンモニア，メタノールおよび一酸化炭素の三者から直接一段で合成する反応に興味をもち，これについて研究を行なった。この高圧一段合成法に関しては，前述の特許があるのみで，学術的報告は見あたらない。

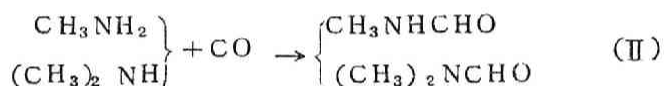
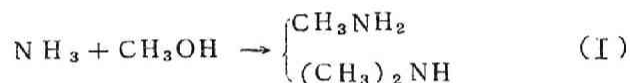
特許によれば，触媒として酢酸カリを用い，メタノール対アンモニアの充てん比 2，一酸化炭素圧 900 atm，反応温度 250℃，反応時間 1.5 時間という反応条件下で，充てんメタノールの 19% がモノメチルホルムアミドに，42% がジメチルホルムアミドに転換したと記述している。しかし，本反応の機構はもとより反応条件

の影響についても全く不明であるので、まず後者について最適条件を見出すことを試みた。

本反応の主体は量論的には



で表わされるが、後二者のそれぞれが実際に一段で起るか二段で起るか、また二段で起るならば次式の (I) なるメチル化と (II) で表わされるホルミル化のいずれが先行するかは興味がある。



速度および機構を論ずるところまで十分明きらかではないが、これらに関連ある二、三の知たので以下に述べる。

§ 1. 2 実 験 法

2. 1) 反 応 装 置

i) 高圧反応管，ガス圧縮機，電気炉および振とう台は，第1編第1章に示したものと同一型式であるので省略する。

ii) アンモニア計量管

図1-1に示す小型耐圧管をアンモニア採取用計量管として使用した。

この小計量管の材質は軟鋼，耐圧150 atm，風袋は約400 gである。また，これの秤量は，感度100 mgの物理天秤を使用した。

2.2) 原料

i) 一酸化炭素

第1編第1章で述べた方法と同様に
して製造したものを使用した。

ii) メタノール

日本ガス化学工業株式会社製のもの
を使用した。化学分析により純度99.9
%である。

iii) アンモニア

製鉄化学工業株式会社製のアンモニ
アを使用した。

iv) 触媒

酢酸カリは市販の特級試薬を120℃
で乾燥したものを使用した。その他
の触媒は特級試薬をそのまま使用した。

v) その他

グリセリンはウイドマー減圧蒸留によって精製したものを使用した。

ホルムアミドは市販特級品をそのまま使用した。

2.3) 操作

酢酸カリを溶解させたメタノール（他の物質を触媒としたときそ
れがメタノールに溶解しないときは別個に充てん）を反応管に充て
んし、蓋板を締付け後、一酸化炭素で反応管中の空気を置換した。
しかるのち、前記のアンモニア計量管に液安をはかりとり、反応管
と連結しこれを加熱してアンモニアを移送し、ついで一酸化炭素を
所定圧まで圧入した。アンモニアの充てん量は、計量管の秤量によ

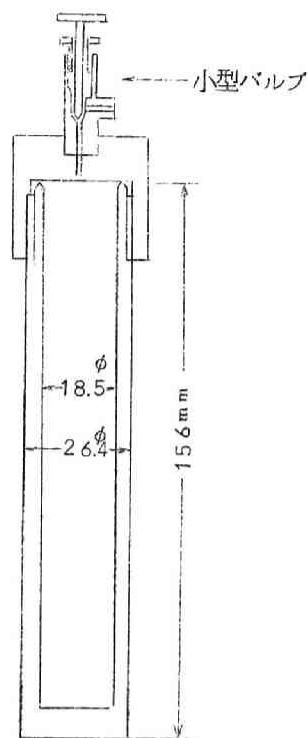


図1-1 アンモニア計量管

った。

電気炉中で加熱開始と同時にふりまぜを始め，所定の反応温度に達した時刻（約 1 時間を要す）をもって反応時間の原点とし，所定時間後炉より反応管を抜き出し，強制通風により速かに冷却した。

ガスは希硫酸洗気びんを通じて抜き，管中内容物は水で定量的に取り出し分析試料とした。

なお，この反応では炭安類の固形物を生じガス抜きを困難ならしめることが疑々あるが，その際には第 1 編第 1 章で述べたプランジャーポンプを用いて水を圧入し，固形物を強制的に除去した。

2.4) 分 析 法

生成物の分析は，図 1-2 に示す方法で行なった。図中の各分析系統について説明する。

1) 分析系①について

系統①は，メチル化によって生ずる水と一酸化炭素とから生ずるギ酸に由来するギ酸塩（通常全アミンに対して 10 % 前後）と，触媒として充てんした酢酸カリの合計を求める操作と全アミド類の合計を求める操作とからなっている。

1. a) ギ酸塩および酢酸カリの定量

試料液の一定量を図 1-3 に示すようなイオン交換樹脂装置に通じて，塩を定量的にギ酸および酢酸とし，これらを含む流出液を冷却器をつけて約 30 分間煮沸し炭酸ガスを追い出した後に，アルカリ滴定によりギ酸と酢酸の合計を求めた。

使用した陽イオン交換樹脂はアンバーライト I R - 120 であり，使用に先だって 10 % 塩酸水で十分再生を行なった。また，試料の流通速度は毎分約 40 滴とした。

試料溶液

NH_3 , FA, MMA, DMA, DMF, TMF, MeOH, (少量のギ酸塩, 炭安)

真空アルカリ分解

アルカリ分解

NH_3 , MMA, DMA, TMA,
(全アミンおよび全アミドよりの)

真空中にガス採取
ガスクロマトグラフ

通気による
ガス追出し
酸吸逆
滴定

NH_3 , MM類
DM類, TMA
の各分率計算

全N化合
物定量

NH_3 + FA
MMA + MMF
DMA + DMF
TMA
各量
計算

②

アルカリ分解

HCOONa (ギ
酸塩およびアミド
類より),
 AcONa (触媒
より)

イオン交換樹脂
1R-120

HCOOH
 AcOH

加熱 CO_2 追出し
アルカリ滴定

差よりギ酸塩計算
全アミド量計算

①

イオン交換樹脂
(アンバーライ
ト 1R-120)

HCOOH
(ギ酸塩より),
 AcOH

加熱 CO_2 追出し
アルカリ滴定

メタノールを加え80°Cまで
加熱蒸発

残 留 物
FA, MMF, DMF

アミン類
揮発逃散

真空アルカリ分解

NH_3 , MMA, DMA

真空中にガス採取
ガスクロマトグラフ

NH_3 , MMA, DMA
の各分率計算

③

差よりもとの組成計算, NH_3 , MMA, MMF, DMA, DMF, TMA,
略号, FA, ホルムアミド, MMモノメチル-, DMジメチル-, TMトリメチル-アミン,
Fホルムアミド, 一類アミン (NH_3 を含む) + アミドの合計

図 1-2 分 析 系 統 図

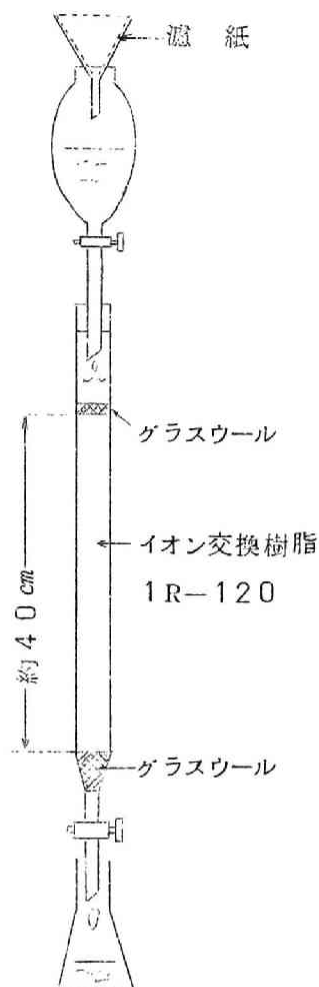
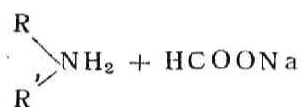
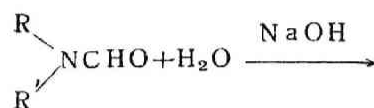


図 1-3 交換樹脂装置

1. b) 全アミド量の定量

アミド類は、次式で示されるアルカリ分解により定量的にギ酸塩とアミンにする反応¹⁰⁾を利用した。



すなわち、試料溶液の一部を定量的にとり、これに上式の化学量論的量よりも過剰の 1 N-NaOH を加え、70~100℃の温湯上で約 1 時間アミド類の分解を行なった。

このようにして得た分解液を 1. a) と同様イオン交換樹脂を通し、アミドから生じたギ酸、ギ酸塩から生じたギ酸および触媒から生じた酢酸の全量を求めた。

したがって、1. b) の酸量と 1. a) の酸量との差はアミドの全量に相当するものである。

ii) 分析系系統②について：

この系統は全窒素化合物定量と、NH₃、MM 類（モノメチルアミン+モノメチルホルムアミド）、DM 類（ジメチルアミン+ジメチルホルムアミド）、TMA（トリメチルアミン）の各分率決定の二

操作を含むものである。

ii. a) 全アミンおよび全アミドよりの全窒素化合物の定量

一定量の試料溶液を図1-4のごとき装置に入れ、さらに20%

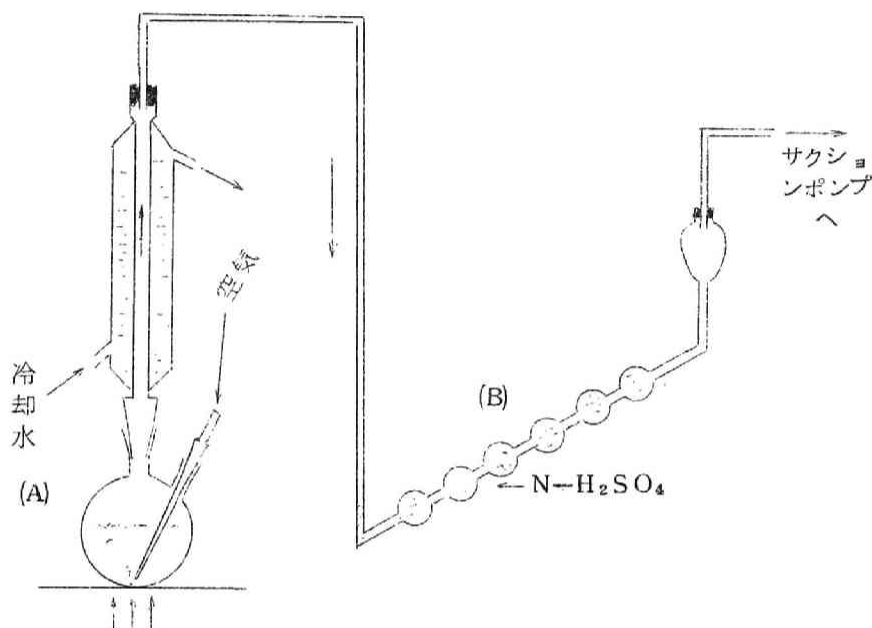


図1-4 全窒素化合物定量装置

の $NaOH$ 溶液を十分過剰に加える。そして、一定量の $1N-H_2SO_4$ を気体洗滌器 B に入れておく。試料を加熱分解し、アミンと共に空気を水流ポンプで毎分約 60~100 泡出するように吸引エアーレーションを行なった。この操作を約 1 時間行なった後に、アミン類を吸収した硫酸溶液を定量的に取り出し、これを $0.1N-NaOH$ で逆滴定して全窒素化合物を定量した。

ii. b) 各級アミンの分率決定

アンモニアおよび各級アミンの分率は後述のガスクロマトグラフ

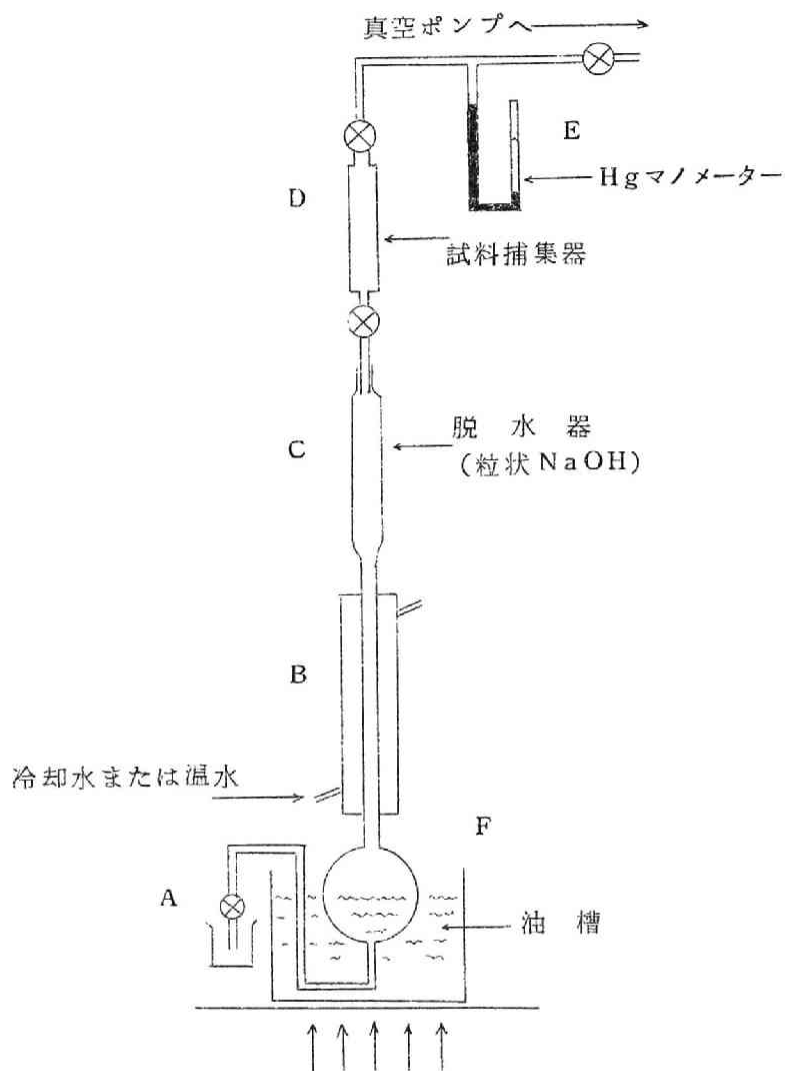


図 1-5 ガスクロ用試料調整装置

ィによった。

ガスクロマトグラフ用試料の調整に際しては、図 1-5 に示す装置を用いて真空アルカリ分解を行なった。すなわち、試料溶液 2cc を予め真空にした装置に A より導入し、さらに 20% NaOH 溶液

を加えて油槽中で加熱して十分分解し、生じたアンモニアおよび各級アミンガスは脱水器Cを通して真空ガス留Dに減圧のままで捕集した。これを切りはなして水銀で常圧にもどし（室温10℃以上）ガスクロマトグラフ用試料とした。

ii. a), ii. b)の結果から ($\text{NH}_3 + \text{FA}$), ($\text{MMA} + \text{MMF}$), ($\text{DMA} + \text{DMF}$) および TMA の4組の量を夫々決定した。ただし、FAはホルムアミド、MMAはモノメチルアミン、MMFはモノメチルホルムアミド、DMAはジメチルアミン、DMFはジメチルホルムアミド、TMAはトリメチルアミンを示す。

iii) 分析系統③について：

この分析系統は、各種ホルムアミドの分率を決定することである。一定量の試料水溶液に、これと同容量のメタノールを加えたものを図1-6に示す装置により、メタノールが留出し終るまで蒸留温

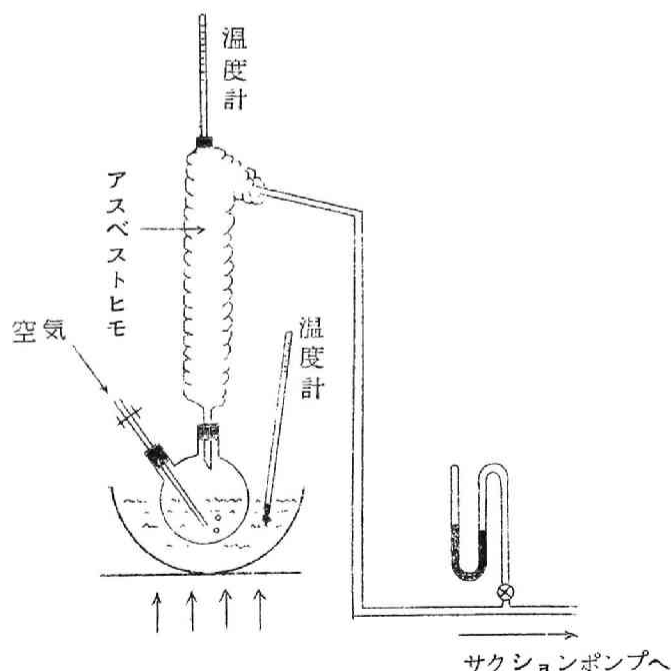


図1-6 アミド調整装置

度 80℃以下で約 40 分間油槽中で加熱してアミン類を追い出し、
 残渣としてアミド類を含む水溶液を得た。この方法により精確にア
 ミン類を除き、アミド類が分解乃至は留出されないことは、予め
 空実験により確認された。

この各種ホルムアミドのみを含む液を ii. b) と同様にして真空ア
 ルカリ分解を行ない、生じた NH_3 、MMA、および DMA の分率を
 ガスクロマトグラフィで決定し、系統①で得た結果に適用して、
 FA、MMF、DMF の各量を算出した。

iv) ガスクロマトグラフィについて

ガスクロマトグラフのカラムは、島津製作所操作の担体 30/50
 メッシュを NaOH で処理したものに、ダウシリコンオイル 703
 を 50 wt%，ラウリルアルコール 20 wt% 含浸させたもの 3 m のも
 のを使用した。

キャリアーガスは H_2 を用い、次頁図 1-7 に使用した操作条件下で
 得た NH_3 、MMA、DMA、TMA の各保持時間および検量線を示す。
 分離再現性は各成分について約 2% である。

なお、本研究の前半では TMA と DMA との分離が不可能であっ
 たので、以下の表および図中 TMA を表示していない場合の DM 類、
 DMA には若干の TMA が含まれており、その全量もやや不正確で
 ある。しかし、DMF の値は正しい。

v) 固形物について：

固形物は次の定性試験の結果より炭安類かアンモニウムカーバイ
 トであると推定された*

(i) 水に溶解

(ロ) BaCl_2 添加により白沈

* Ammonium Carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ m.p. 38℃ (分解) }
 Carbamate $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ (昇華) } " " " " " " } " " " " " " } " " " " " " }
 sesquicarbamate $\text{NH}_4\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (融点で分解) }

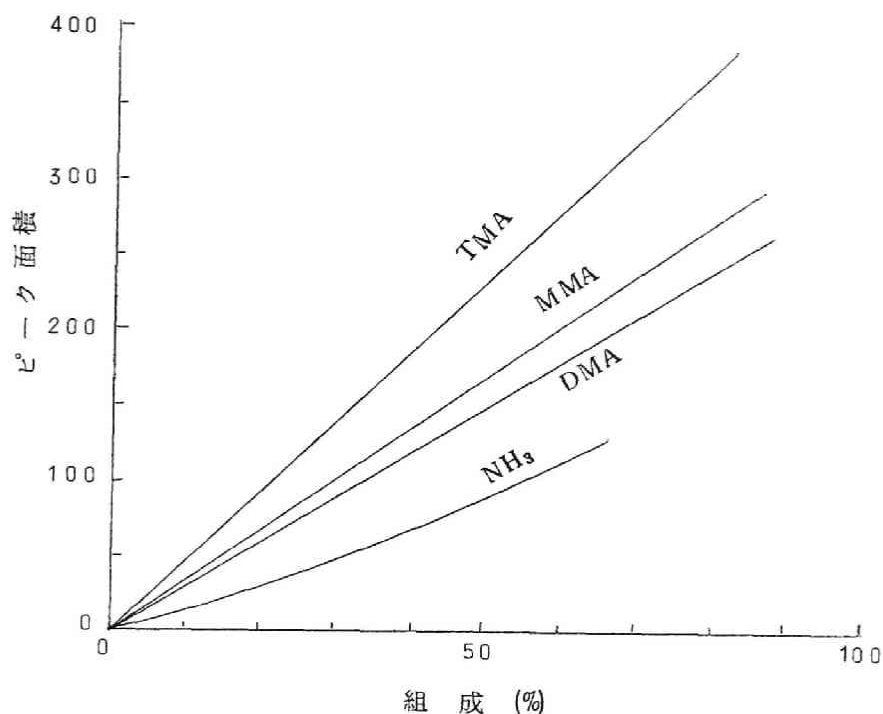


図 1-7 検 量 線

操 作 条 件		保 持 時 間	
カラム温度	70°C	NH ₃	1分45秒
キャリアーガス	H ₂	MMA	7" 0"
流 速	60mmパラフィン	TMA	9" 45"
セルカレント	10mA	DMA	11" 45"
充てん量	2cc	ピーク面積 = $H(\text{division}) \times W_{1/2}(\text{mm})$	

(ハ) 加熱すると50~60°Cで昇華

(ニ) 塩酸添加により発泡

(ホ) 白色結晶状

(ヘ) アルカリ分解後ガスクロマトグラフにかけるとほとんどアンモニア

なお、炭安は上述の分析試料中に一部溶解しているが、これは分

析系統③の水溶液蒸発の際分解し、 NH_3 が逃げるから分析結果としてはF Aではなく NH_3 に含まれることになる。

また、 NH_3 の最終物質収支は85%前後であるが、これはオートクレープ内細管中の炭安類を完全に回収しなかったためである。しかし、 NH_3 そのものの収支が完全であることは本研究には差しあたり不必要である。

§ 1.3 酢酸カリ触媒による実験結果ならびに考察

3.1) 反応の時間的経過

メタノール0.5モル，アンモニア0.66モル，触媒として酢酸カリ0.01モルおよび一酸化炭素初圧（室温）450 atmなる充てん条件で，反応温度280℃における反応の時間的経過を表1-1および図1-8に示す。表中略号については，分析系統図2に付記したものと同一であり，以下の表，図においても同様である。

また，メタノール基準の収支とは，各生成物に転換したメチル基の充てんメタノール中のそれに対する割合である。

図1-8より，280℃では3時間すればメチル化はほぼ完了し，DMFの生成もほぼ終るが，以後MMFの遅い減少が起り，これに伴ってDMFが僅かながら増す。

以下の実験においても，主としてこの3時間反応における生成率を考察の対象とする。

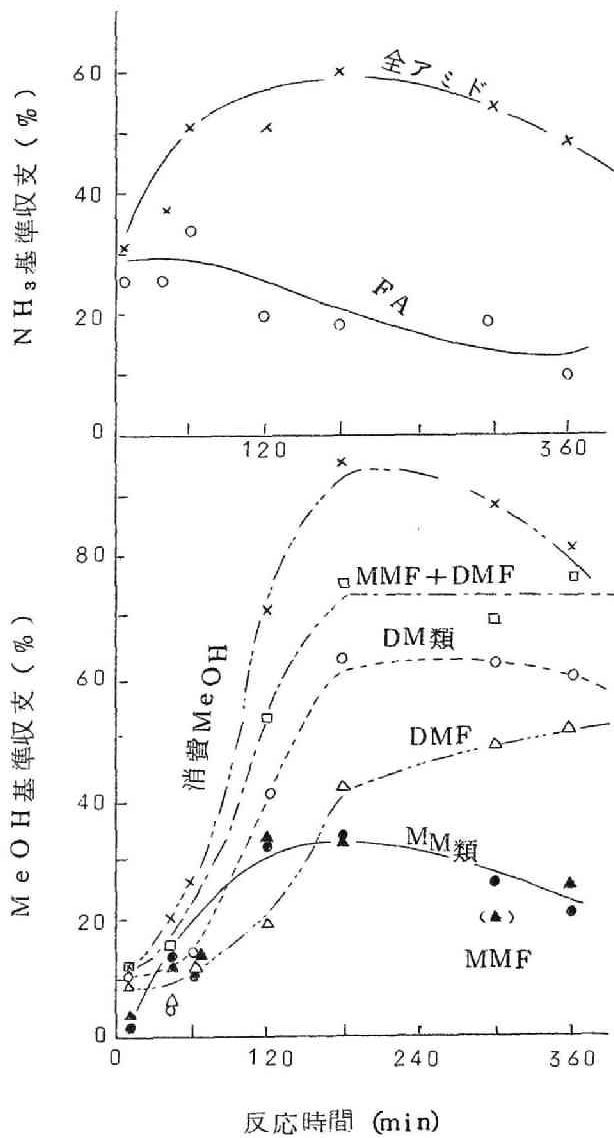
F Aは昇温中に相当生成しており反応中に減少していくが，これは本反応の機構の推定に大切な手がかりを与えるものである。これについては，§ 4において述べる。

表1-1あるいはこの後の実験結果についてもみられるように，フリーのMMAは存在しておらず，DMAはDMFに近い量存在

表 1 - 1 生成物収率の時間的経過

280°C, オートクレープ 133cc, MeOH 0.5 mol, NH₃ 0.66 mol, AcOK 0.01 mol, CO 初圧 450 atm.

実 験 番、号			60		59		40		44		55		43		42	
反 応 時 間 (min)			10		40		60		120		180		300		360	
最 高 圧 (atm)			910		805		860		875		895		880		842	
	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
窒素化合物	NH ₃	AM類	0.051	7.7	0.43	6.5	0.50	7.6	0.34	5.1	0.26	3.8	0.25	3.8	0.28	4.3
		MM類	0.01	2	0.08	1.1	0.05	8	0.16	2.4	0.17	2.6	0.13	2.0	0.10	1.7
		DM類	0.03	4	0.01	2	0.04	6	0.10	1.5	0.15	2.3	0.16	2.3	0.15	2.3
		計	0.55	8.3	0.52	7.8	0.58	9.0	0.60	9.1	0.59	8.8	0.54	8.1	0.53	8.3
	MeOH	MM類		2		1.6		1.0		3.2		3.4		2.6		2.1
		DM類		1.0		4		1.4		4.0		6.2		6.2		6.0
		計		1.2		2.0		2.4		7.2		9.6		8.8		8.1
アミド類	NH ₃	FA	0.17	2.6	0.17	2.6	0.22	3.4	0.13	1.9	0.12	1.8	0.13	1.9	0.06	1.0
		MMF	0.02	3	0.06	1.0	0.08	1.3	0.17	2.6	0.18	2.7	0.10	1.7	0.13	1.9
		DMF	0.02	3	0.01	2	0.03	5	0.05	7	0.11	1.6	0.12	1.8	0.13	1.9
		計	0.21	3.2	0.25	3.7	0.33	5.2	0.34	5.2	0.40	6.1	0.36	5.4	0.32	4.8
	MeOH	MMF		4		1.3		1.7		3.4		3.3		2.0		2.5
		DMF		8		5		1.2		1.9		4.2		4.8		5.1
		計		1.2		1.8		2.9		5.3		7.5		6.8		7.6
アミン類	NH ₃	NH ₃	0.34	5.1	0.26	2.9	0.28	4.2	0.21	3.2	0.14	2.1	0.12	1.8	0.22	3.3
		MMA	-0.01	0	0.02	1	-0.03	0	-0.01	0	0.01	0	0.03	3	-0.03	0
		DMA	0.01	1	0.00	0	0.01	1	0.05	8	0.05	7	0.04	5	0.02	4
		計	0.35	5.2	0.28	3.0	0.29	4.3	0.26	4.0	0.19	2.8	0.18	2.7	0.24	3.7
	MeOH	MMA		0		3		0		0		0		6		0
		DMA		2		0		2		2.1		2.0		1.4		9
		計		2		3		2		2.1		2.0		2.0		9



していること
は注目すべき
であろう。

図 1-8 生成物の時間的経過
(280°C, CO初圧450atm)

3.2) 反応温度の影響

メタノール 0.5 モル, アンモニア 0.66 モル, 酢酸カリ 0.01 モル, 一酸化炭素初圧 (室温) 450 atm なる一定条件ならびに 一

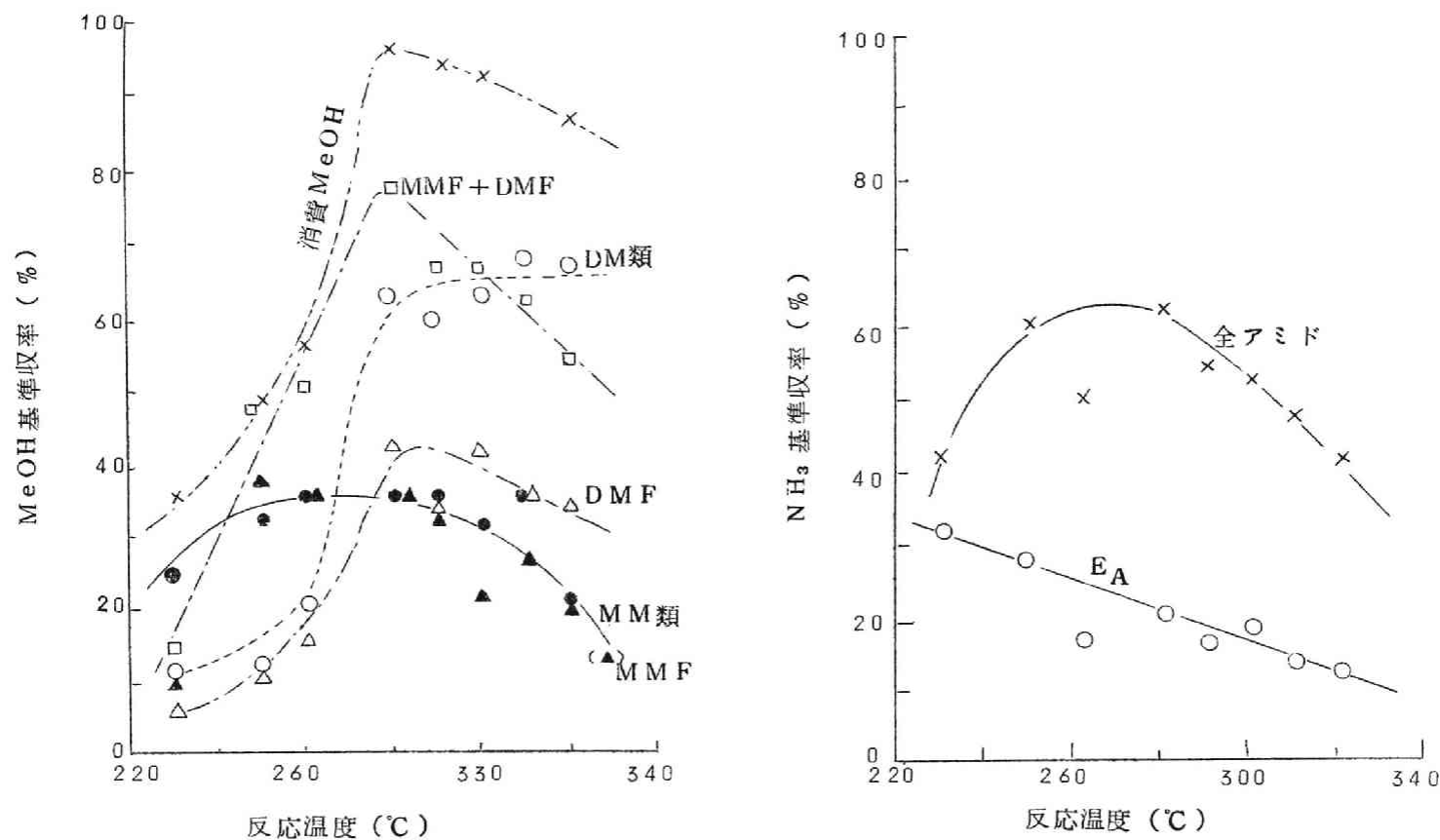


図 1-9 反応温度の影響

オートクレープ 133cc, MeOH 0.5 mol, NH₃ 0.66 mol, AcOK 0.01 mol, CO 初圧 450 atm,
反応時間 3hrs, 最高圧約 900 atm.

定反応時間 3 時間において， $220^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ なる温度範囲にわたってこれの反応におよぼす影響を検討した。この結果を図 1-9 に示し，この図の示唆する点について以下に述べる。

280°C 以上では 3 時間でメチル化が完成しているが，モノメチル化に比しジメチル化の方が温度依存性が大きい。しかし，MMF，DMF と共に高温ではかえって減少し，また DM 類 (DMF + DMA) と DMF との差すなわち DMA が増加している。これは高温では DMF の不安定さが増し，平衡が分解側に傾くこと，すなわち，メチルアミドに関しては 3 時間までにおけるホルミル化の速さと，生成アミドの安定度の兼ね合いから最適温度があらわれるものと考えられる。

FA は高温程少ない。たとえば， 230°C では充てん NH_3 基準で 32% の FA が生成しているが， 320°C ではこれの $\frac{1}{3}$ の 11% に減少している。この事は，次のように解釈される。

FA は低温で NH_3 と CO とから相当すみやかに生成するが，その達成度が高温になるほど減少することの方が直接収率に現れるのであって，§ 4 で後述するように FA が DMF に比し，はるかに不安定なものと一致する。

しかし， 280°C 以上では FA の減少と同時に MF 類の減少とフリーアミンの増加が認められることは，FA が直接メチル化され MF 類を生ずるのではないことを推測させるものである。

3. 3) 一定のメタノール量に対するアンモニア充てん量の影響

メタノール 0.5 モル，酢酸カリ 0.01 モル，一酸化炭素初圧 (室温) 450 atm (最高圧 900 atm) の一定充てん条件および温度 280°C ，時間 3 時間でのアンモニア充てん量の影響について検討し，図 1-10 および表 1-2 に示す結果を得た。

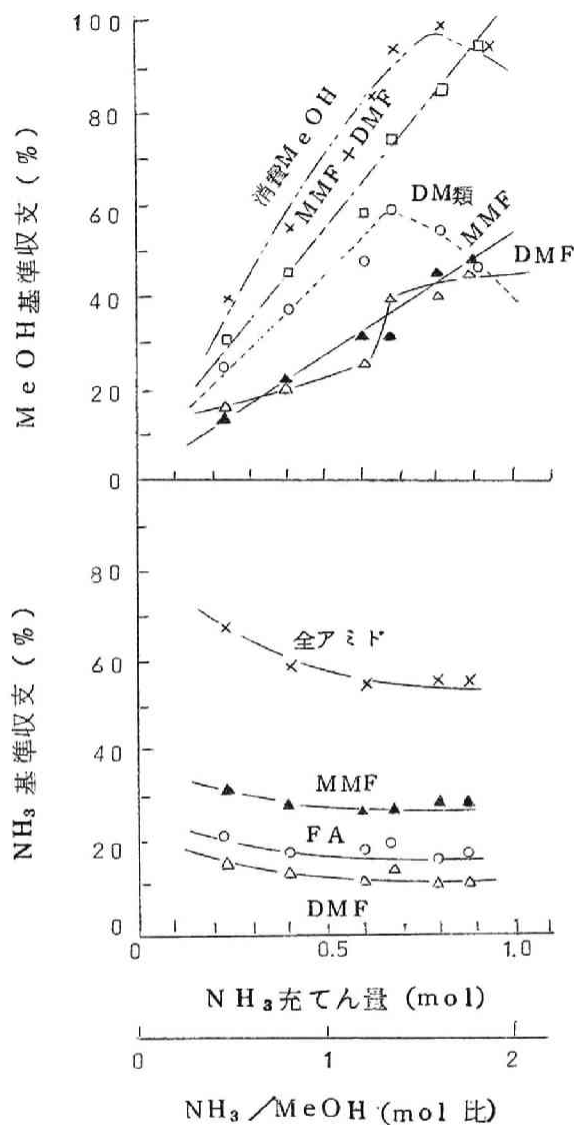


図 1-10 NH₃ 充てん量の影響

オートクレーブ 13.3cc, 280°C, 3 hr.,
 CO 初圧 4.50 atm, 最高圧 900 atm.,
 MeOH 0.5 mol, AcOK 0.01 mol.

表 1-2 NH_3 充てん量の影響温度 280°C , 時間 3hr, CO 初圧 450 atm, MeOH 0.5 mol, AcOK 0.01 mol.

実 験 番 号			4 6		4 7		5 1		5 5		5 6		5 0	
充てんアンモニア (mol)			0.2 5		0.4 1		0.6 0		0.6 7		0.8 0		0.8 7	
最 高 圧 (atm)			9 0 0		8 3 0		9 7 0		8 9 5		8 5 0		9 5 0	
	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
窒素化合物	NH ₃	AM類	0.14	56	0.19	46	0.28	47	0.26	39	0.33	41	0.37	43
		MM類	0.02	9	0.10	24	0.08	13	0.17	25	0.23	29	0.21	24
		DM類	0.06	23	0.09	23	0.12	20	0.15	22	0.13	16	0.11	13
		計	0.22	84	0.38	93	0.48	80	0.58	86	0.69	86	0.69	80
	MeOH	MM類		18		24		32		34		46		48
		DM類		24		36		48		60		52		47
		計		40		60		80		94		98		95
	アミド類	NH ₃	F A	0.05	20	0.07	17	0.10	16	0.12	18	0.12	15	0.14
MMF			0.08	32	0.12	29	0.16	27	0.17	25	0.23	29	0.24	28
DMF			0.04	15	0.05	12	0.06	10	0.10	15	0.10	13	0.11	13
計			0.17	67	0.24	58	0.32	53	0.39	58	0.45	57	0.49	56
MeOH		MMF		16		24		32		34		46		48
		DMF		16		20		24		40		40		47
		計		32		44		56		74		86		95
アミン類		NH ₃	NH ₃	0.09	36	0.12	30	0.18	30	0.14	21	0.21	26	0.23
	MMA		-0.06	0	-0.02	0	-0.06	0	0	0	0	0	-0.03	0
	DMA		0.02	8	0.04	10	0.05	8	0.05	8	0.03	4	0	0
	計		0.11	44	0.16	40	0.26	38	0.19	29	0.24	30	0.23	27

* アミドよりの推測値

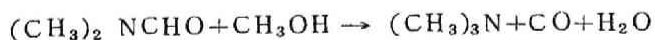
アンモニアがメタノールに比べ多い程，すなわちDM類生成にはもちろんMM類生成が量論比よりも過剰なほどの時間におけるメチル化の程度は高い。しかも，DM類とMM類とはほぼ同じ割合で変化し，いずれを特に多く生成するような原料比はない。

また， NH_3/MeOH （モル比）がほぼ1.5で全メタノールは消費し尽くされ，それ以上の比ではメチル化物の内訳が，DM類の犠牲においてMM類の増加となっている。このことは，MMFとDMFとの間においても認められ，したがってメチルアミドの合計量はアンモニア比が大きい程多いが，DMFについてみるならばこの温度では1.5以上の比ではむしろ好ましくない。

3. 4) 一定アンモニア量の場合のメタノール充てん量の影響

アンモニア1.16モル，酢酸カリ0.01モル，反応温度280℃，反応時間3時間の一定条件下で，アンモニアに対するメタノール充てん量の影響について検討し，図1-11および表1-3に示す結果を得た。ただし，一酸化炭素圧は初圧で445 atm～750 atmの範囲にわたっている。

メタノール過剰の場合，DM類，MM類ともに減少することは前項と同じであるが，TMAが著るしく増大することは注目すべきである。アンモニアのメチル化がTMAまで進行すればアミドにはなり得ないし，またDMFが先に生成してこれがメタノールによって一段で次式の示すようにTMAになるとは考え難い。



さらに，次式のようにFAがメチルされて生じたDMFがDMA+COに分解し，これがTMAになるのであるとすることも，後述するようにDMFがこの温度で相当安定であり，しかも一酸化炭素の高圧下でもあるので困難である。

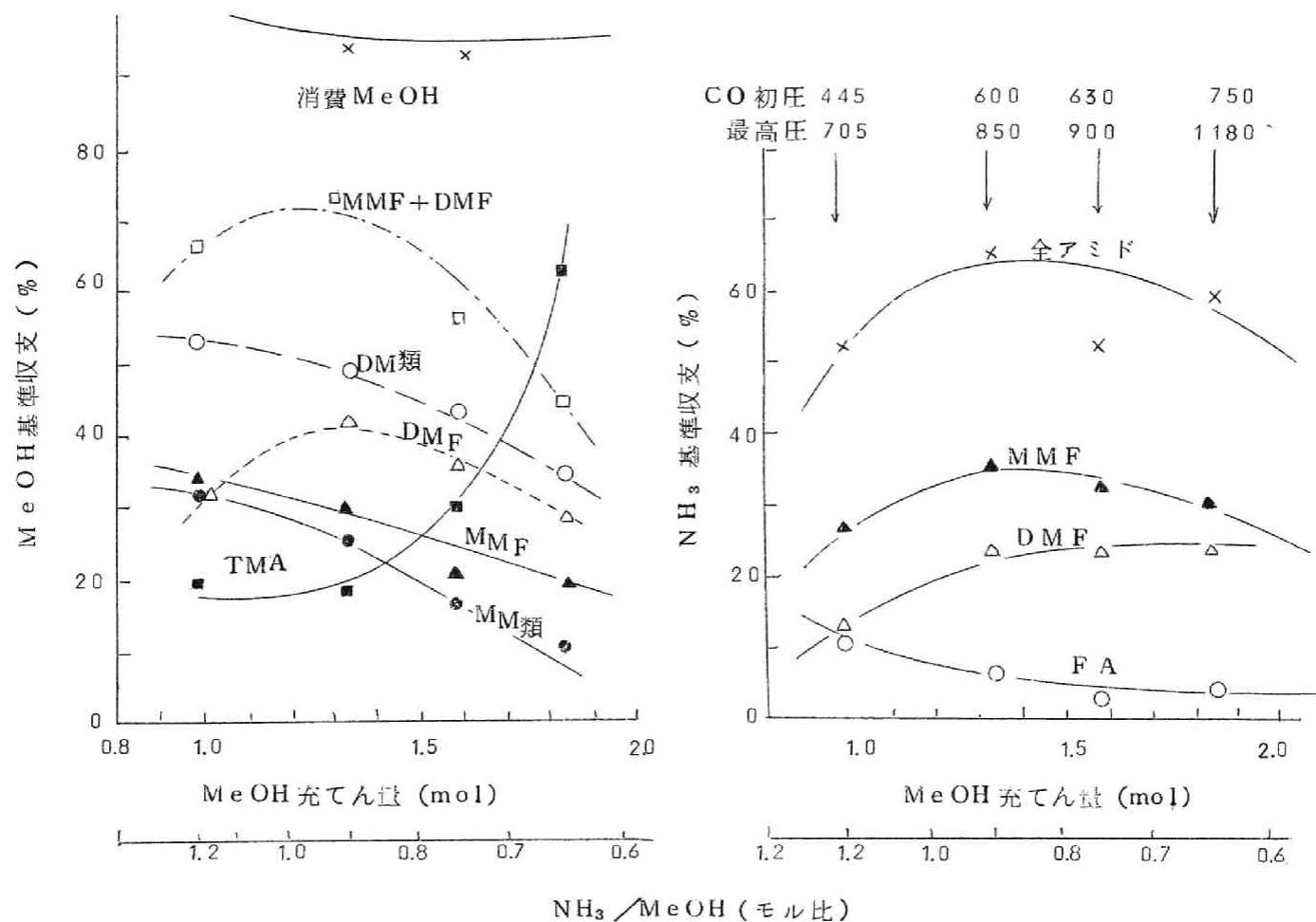


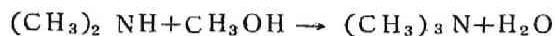
図 1-11 MeOH 充てん量の影響

オートクレーブ 222℃ 280℃, NH₃ 1.16mol, AcOK 0.01mol, 3hr.

表 1-3 MeOH 充てん圧の影響

NH₃ 1.16mol, AcOK 0.01mol, 温度 280°C, 時間 3hr.

実験番号			98		101		102		103	
充てんメタノール(mol)			0.94		1.25		1.56		1.87	
CO 充てん圧 (atm)			445		600		630		750	
最高圧 (atm)			705		850		900		1180	
室温時圧降下 (atm)			155		235		250		320	
	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
窒素化合物	NH ₃	AM類	0.44	37	0.30	27	0.28	25	0.26	23
		MM類	0.30	2.6	0.33	30	0.25	21	0.25	21
		DM類	0.25	22	0.31	28	0.34	29	0.32	28
		TMA	0.06	5	0.08	7	0.16	14	0.39	35
		計	1.05	90	1.02	92	1.03	89	1.22	107
	MeOH	MM類		32		26		16		10
		DM類		53		49		44		34
		TMA		20		19		31		62
		計		105		94		91		106
アミド類	NH ₃	F A	0.13	11	0.06	6	0.04	3	0.05	4
		MMF	0.33	28	0.39	36	0.33	27	0.34	30
		DMF	0.15	13	0.27	24	0.27	23	0.27	24
		計	0.61	52	0.72	66	0.64	53	0.66	58
	MeOH	MMF		35		31		21		18
		DMF		32		43		35		29
		計		67		74		56		47
アミン類	NH ₃	NH ₃	0.31	26	0.24	21	0.24	22	0.21	19
		MMA	-0.03	0	-0.06	0	-0.08	0	-0.09	0
		DMA	0.10	9	0.04	4	0.07	6	0.05	04
		TMA	0.06	5	0.08	7	0.16	14	0.39	35
		計	0.47	40	0.36	32	0.47	42	0.65	58



また、この実験においてメタノールはほとんど100%反応しているから、このメチル化物の分布は化学平衡の結果現われたとすることよりも、各メチル化反応の競争の結果生じたものであると考えた方がよいであろう。これらを考え合わせると、上述のTMAが増大する現象はメチル化がホルミル化に先行することを示しているように解釈される。

3.5) 一酸化炭素圧の影響

メタノール0.5モル、アンモニア0.5モル、酢酸カリ0.01モル、の充てん条件下で温度260℃および280℃での一酸化炭素圧の影響を検討し、表1-4、図1-12に示す結果を得た。

260℃および280℃において共に一酸化炭素圧のないときにはモノメチル化は起らず、ジメチル化が或る程度起っているのは興味がある。しかも、一酸化炭素圧の増加につれて、一見これと関係のないメチル化が進むこと、および260℃ではメタノールが消費し尽くされない前に一酸化炭素圧の増加することよりメチル化が停止し減少することは特異的である。

アミド類は、もちろん一酸化炭素圧の増大に伴って増加するが、260℃では初圧300 atm、280℃では400 atm 以上ではDMFの増加はなく、特に280℃では圧力によらず常にDMA（幾分かのTMAを含む）がかなり共存している。

表 1-4 CO 圧の影響 (その 1)

eOH 0.5 mol, NH₃ 0.5 mol, AcOK 0.01 mol, 260°C, 3 hr.

験 番 号		27		28		25		26	
O 充てん圧 (atm)		0		100		200		300	
収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
NH ₃	AM 類	0.41	83	0.22	45	0.19	38	0.13	26
	MM 類	0.01	1	0.02	4	0.01	3	0.04	8
	DM 類	0.03	6	0.06	12	0.06	12	0.06	6
	計	0.45	90	0.30	60	0.26	53	0.21	40
MeOH	MM 類		0		7		5		9
	DM 類		12		23		22		13
	計		13		30		27		22
NH ₃	F A	0.0	0	0.05	9	0.06	12	0.11	21
	MMF	0.0	0	0.03	7	0.02	5	0.04	8
	DMF	0.0	0	0.03	5	0.03	7	0.03	7
	計	0.0	0	0.11	21	0.11	24	0.18	36
MeOH	MMF		0		7		5		8
	DMF		0		10		14		14
	計		0		17		19		22
NH ₃	NH ₃	0.41	83	0.17	36	0.14	26	0.02	5
	MMA	0.01	1	-0.01	0	-0.01	0	0.00	0
	DMA	0.03	6	0.03	7	0.03	5	0.00	0
	計	0.45	90	0.19	39	0.17	31	0.02	5

表 1-4 CO 圧の影響 (その2)

MeOH 0.5 mol, NH₃ 0.67 mol, AcOK 0.01 mol, 温度 280°C, 時間 3 hr.

実 験 番 号			63		62		61		55		68	
CO 充てん圧 (atm)			0		95		295		450		525	
	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
窒 素 化 合 物	NH ₃	AM類	0.53	80	0.49	74	0.38	57	0.26	39	0.27	41
		MM類	0.0	0	0.02	3	0.13	19	0.17	26	0.13	19
		DM類	0.07	10	0.06	10	0.11	17	0.15	23	0.17	26
		計	0.60	90	0.58	87	0.62	93	0.58	88	0.52	80
	MeOH	MM類		0		6		25		35		31
		DM類		27		25		45		62		66
		計		27		31		70		97		97
ア ミ ド	NH ₃	F A	0.0	0	0.06	8	0.11	16	0.12	18	0.09	14
		MMF	0.0	0	0.03	5	0.12	18	0.18	27	0.15	24
		DMF	0.0	0	0.01	2	0.06	9	0.11	16	0.11	16
		計	0.0	0	0.10	15	0.09	43	0.40	61	0.35	54
	MeOH	MMF		0		6		25		35		31
		DMF		0		4		24		42		42
		計		0		10		49		77		73
ア ミ ン	NH ₃	NH ₃	0.53	80	0.43	66	0.27	41	0.14	21	0.18	27
		MMA	0.0	0	-0.01	0	0.01	1	-0.01	0	-0.02	0
		DMA	0.07	10	0.05	8	0.05	8	0.04	7	0.06	10
		計	0.60	90	0.48	74	0.32	50	0.18	28	0.24	37

280℃における方が260℃におけるよりも一酸化炭素圧の増加に伴ってメチル化が著るしく起ることは、メチル化で生じた水を消費する水性ガス反応が高温ほど早く進み、メチル化の進行を容易にするとして一応説明出来るよう思われるが、後述(§4)の水を溶媒として加えた実験結果すなわち、水を初めから添加しておいても無添加のときと同一の結果を与えるという事実からすると、そうではなくて、むしろ、280℃の方がホルミル化がすみやかなために、アミンの生成補給が続いて行なわれ易くなるとした方が妥当である。

260℃における一酸化炭素圧のメチル化抑制作用については説明困難である。

3.6) 全充てん率の影響

酢酸カリ0.01モル，反応温度280℃，反応時間3時間なる一定反応条件下でのアンモニアとメタノールの充てんモル比すなわち， NH_3/MeOH を1.24に保持して，この全液体充てん率を変えたときの影響を検討するために行なった実験結果は，表1-5および図1-13に示すとおりである。

表 1-5 全充てん率の影響

H₂:MeOH:AcOK=[1.24±0.03]:1:0.01 280℃, 時間 3hr.

実験番号			96		93		89		92		98		99	
充てん	NH ₃ (mol) [cc]		1.88 [53.2]		1.76 [50]		1.50 [42.4]		1.43 [40.5]		1.17 [33.1]		0.80 [22.6]	
	MeOH (mol) [cc]		1.56 [62.4]		1.4 [56.0]		1.25 [50.0]		1.09 [43.6]		0.94 [37.6]		0.63 [25.6]	
	CO ₂ 圧 (atm)		650		500		500		500		445		390	
			995		755		745		720		705		650	
			445		300		250		250		155		110	
	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
窒素化合物	NH ₃	AM類	0.71	38	0.79	45	0.51	34	0.43	30	0.44	37	0.31	40
		MM類	0.51	27	0.36	21	0.36	23	0.31	22	0.30	26	0.19	24
		DM類	0.45	24	0.39	22	0.37	25	0.30	21	0.25	22	0.18	23
		TMA	0.09	5	0.06	3	0.05	3	0.05	4	0.06	5	0.03	4
		計	1.76	94	1.60	91	1.29	85	1.09	77	1.05	90	0.71	91
	MeOH	MM類		33		26		29		29		32		31
		DM類		58		57		59		56		53		59
		TMA		16		12		12		15		20		16
		計		107		95		100		100		105		106
アミド	NH ₃	F A	0.19	10	0.11	6	0.07	5	0.09	6	0.13	11	0.17	21
		MMF	0.52	28	0.45	26	0.43	29	0.32	22	0.33	28	0.18	23
		DMF	0.21	11	0.22	13	0.24	16	0.18	13	0.15	13	0.10	12
		計	0.92	49	0.78	45	0.74	50	0.59	41	0.61	52	0.45	56
	MeOH	MMF		34		32		35		29		35		29
		DMF		27		32		39		33		32		31
計			61		64		74		62		67		60	
アミン	NH ₃	NH ₃	0.52	28	0.68	39	0.44	29	0.34	24	0.31	26	0.14	19
		MMA	0.0	0	-0.09	0	-0.07	0	-0.01	0	-0.03	0	0.01	1
		DMA	0.24	13	0.17	9	0.13	9	0.12	8	0.10	9	0.08	11
		TMA	0.09	5	0.06	3	0.05	3	0.05	4	0.06	5	0.03	4
		計	0.85	46	0.91	51	0.62	41	0.51	36	0.47	40	0.26	35

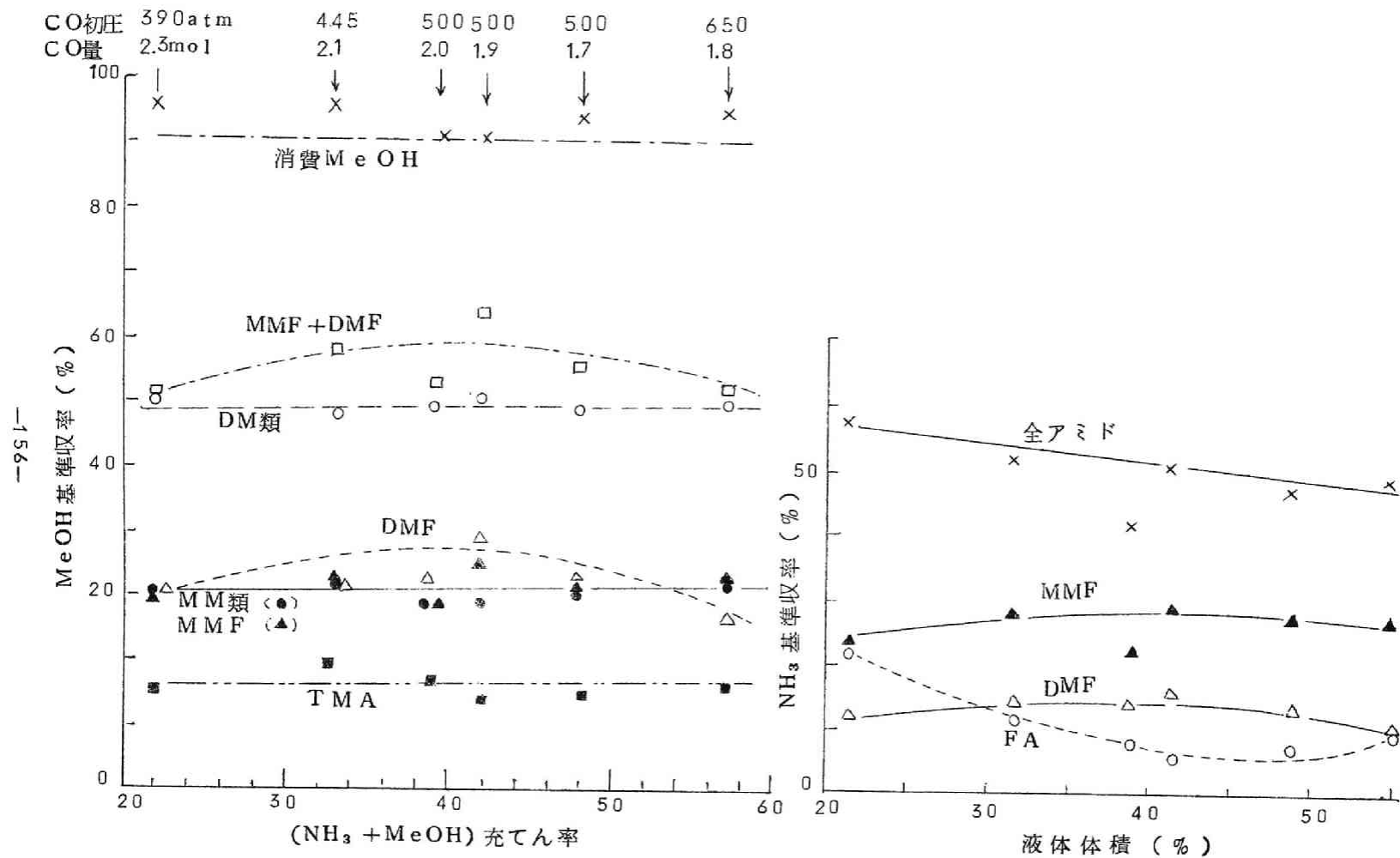


図 1-13 液体充てん率の影響 (オートクレーブ 222℃, NH_3/MeOH 1.24 ± 0.03, AcOK 0.01 mol, 3hr.)

なお，室温（15℃）における充てんメタノールおよびアンモニアの液体積はそれぞれの液密度より算出し，これらの和をもって充てん時の全液体積とした。すなわち，メタノールの液体積は15℃における密度0.8 g/cc¹⁵⁾ (= 40 cc/mole) を，アンモニアについては同温度での密度0.6 g/cc¹⁵⁾ (= 28.3 cc/mole) を用いて算出した。ただし，15℃における液体アンモニアの蒸気圧は7 atm¹⁵⁾ であり厳密にはこの蒸気圧に相当する気相中アンモニアの量を考慮すべきであるが，オートクレーブ内容積200 cc中でのこの量は約0.07 モルと算出され充てんアンモニア量の9%以下であるので無視する。

NH₃/MeOH 比一定で，この全液体充てん率を変えたとき，一酸化炭素圧を一定にすると，CO/NH₃ モル比が変わり，CO/NH₃ 比を一定にすると一酸化炭素圧が変わるが，図示したようにCO/NH₃ > 1で一酸化炭素初圧が390~650 atmの実験範囲では3時間における各生成物の割合に著しい変化は認められない。

反応温度は，メタノールおよびアンモニアの臨界点以上であるので少なくとも反応の初期には全部気相を形成しているが，後述するように本反応が終始気相反応とは考え難い。しかし，たとえある段階以後が液相反応であっても，メチル化やホルミル化の各素反応の次数は，おそらくモノメチル，ジメチル，トリメチルについてはそれぞれ同じであろうから，一酸化炭素圧の十分大きい範囲では100% MeOH消費時における生成物の組成比が変わらないことは予想し得る。

3.7) 触媒量の影響

メタノール0.82モル，アンモニア1.06モル，一酸化炭素初圧500 atm，温度280℃，反応時間3時間という一定反応条件下での触媒量の影響について検討し，その結果を図1-14に示す。

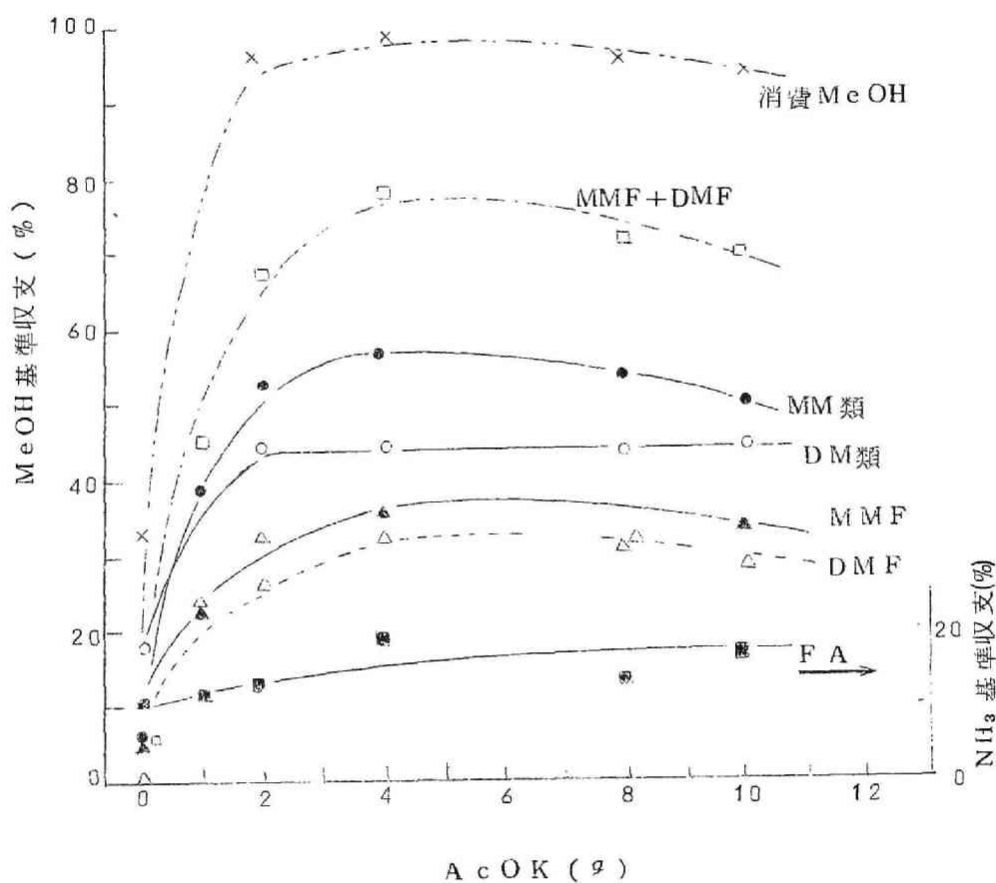


図1-14 触媒量の影響

オートクレープ222cc, MeOH 0.82 mol, NH_3 1.06 mol,
CO圧500 atm, 280℃, 3 hr., AcOK 1g \equiv 0.01 mol.

この図から，酢酸カリはこの反応に対して有効な触媒ではあるが，対メタノールモル比0.024以上では3時間反応でメチル化も100%進んで

おり，生成物組成も変化していない。すなわち，対メタノールモル比0.024以上では，MMA : DMA : MMF : DMAはほぼ1 : 0.7 : 1.7 : 1.5の一定である。図1-15に示す圧力—時間曲線からみても，反応速度は一定量以上の酢酸カリによってそれ以上増加はしない。

触媒がなくてもFAを生じているが，MMおよびDM類が触媒の微量により急に増加するところからすると，触媒メチル化に有効なもののように見られる。

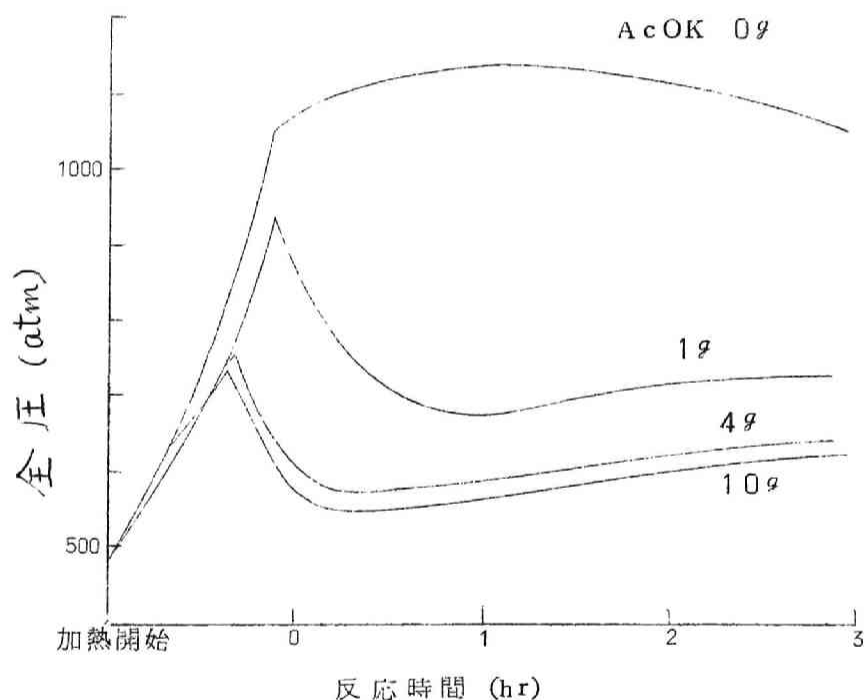


図1-15 触媒量の影響

さらに，MMFおよびDMFの生成が増加してもFAが減少していないことは，前述と同じくメチル化はFAに対してではなく，アンモニアに対して行なわれるからだと推定する方が妥当であろう。

3.8) 最適条件

以上より、無溶媒で一酸化炭素を補給しない回分式操作による DMF 生成に対する最適条件は次のとおりである。

反応温度 280°C , 充てんモル比 $\text{NH}_3/\text{MeOH}=1.2$

一酸化炭素圧 500 atm (反応時最高圧 900 atm)

MeOH 充てん率 $0.6\text{ モル}/100\text{ cc}$ オートクレーブ

触媒充てんモル比 $\text{AcOK}/\text{MeOH}=0.03$

この条件における時間反応の結果は、充てんメタノールの 42% がジメチルホルムアミドに、 34% がモノメチルホルムアミドに転換し、消費メタノールは 97% である。注意すべきは、モル割合ではモノメチルホルムアミドの方が多く出来ていることである。

§ 1.4 反応の内容に関連あるその他の知見

本反応の機構を推定するのに必要な知見を得るために行った実験結果について述べる。

4.1) FA (ホルムアミド) を出発物とする反応

上記各節の結果、FA は反応経過中または反応条件に対し、他のアミド類とは異なった挙動を知ったが、これは原料アンモニアと一酸化炭素とからメチル化とは一応無関係に直接生じ得るものであるから、この点のみについては問題ないが、いつたん FA が生成した後において DMF の生成にどのように関与するかを推定する手掛りを得るために次の実験を行った。

(a) FA の分解：

F Aは常圧でB. P. 210.5℃において徐々にNH₃ + COに分解し、液中に黒色樹脂状物質が蓄積することが知られているが、次式



の平衡定数(単位 atm)は220℃で7225¹¹⁾(測定値), 280℃で12600¹²⁾ または45700¹³⁾(共に計算値)のごとく極端に分解側によっている。たゞし, HCN+H₂Oへの分解はこの温度では極く僅かである¹³⁾。

実験によると、次表に見られるように280℃ではCO圧が相当あっても速かに分解し、かつ1時間後には黒色樹脂状物質に変化し、最終時にはフリーのNH₃は存在していなかった。すなわち、F Aはこの温度ではきわめて不安定で、NH₃とCOとから生成するとしてもその平衡量は僅かなものであるにすぎないと考えられる。

一方、DMFは280℃で多少分解するが、F Aに比べてはるかに少ない。

表 1-6 F AおよびDMFの安定性

充てん物 および 充てん量 (cc)	CO 初 圧 (atm)	加熱 温度 (℃)	左保持 * 時 間 (hr)	最終圧 (atm)	蒸気圧** (atm)	備 考
FA 18	0	283	1	125	13.5	熱時ガス中NH ₃ なし, 残留物黒色樹脂
FA 82	300	280	0.5	750***	13.5	
DMF 30	0	280	5	33	13.3	2℃における残圧 11.3atm.

注 オートクレーブ内容積222cc

* この他温度上昇に1時間要す

** 280℃で分解しないとして, log(蒸気圧) - 1/T線の外挿値

*** このうち, CO圧のみの呈する圧力=680atm.

(b) F Aを原料とする合成

F Aが本反応において果たす役割りや本反応の進行経路を知るた

めに、 NH_3 の代りに FA を原料とする合成について検討を行ない
 図 1-16 および表 1-7 に示す結果を得た。

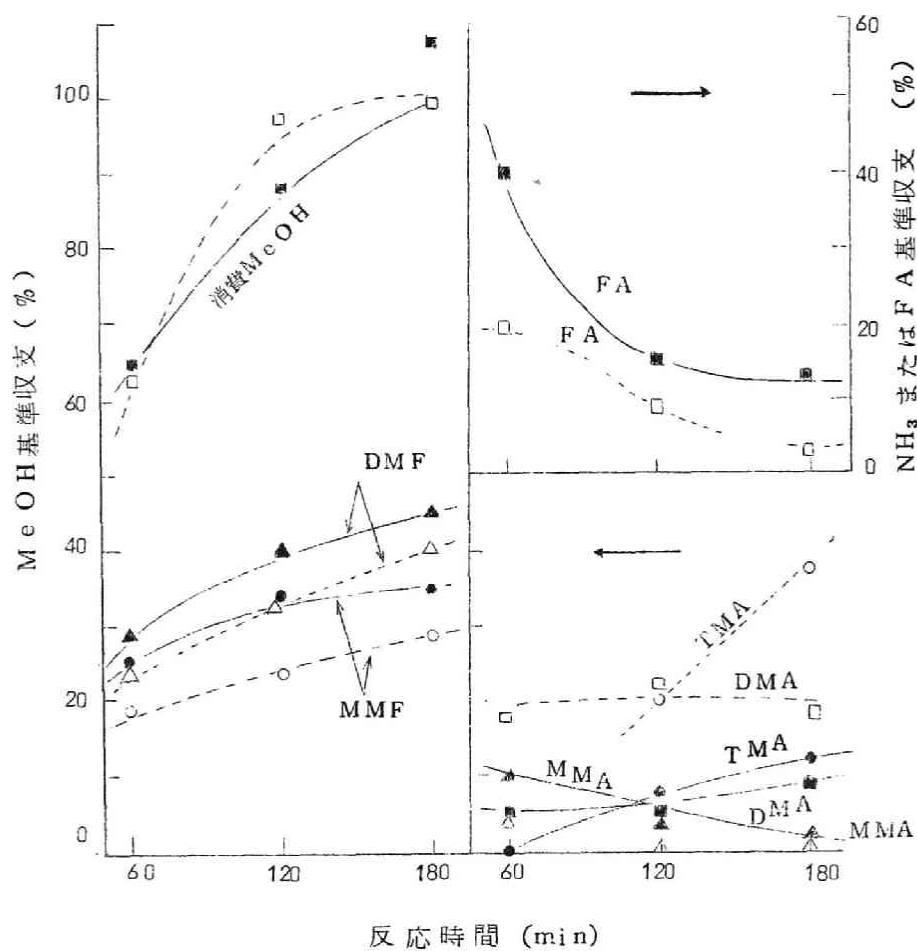


図 1-16 FA を原料とした場合の反応比較

○ △ □ : NH_3 原料, ● ▲ ■ : FA 原料

オートクレープ 222α, AcOK 0.07 mole, 280°C

FA 1.15mole, MeOH 1.25mole, CO 初圧 200atm, 最高圧 500atm,

NH_3 1.16mole, MeOH 1.56mole, CO 初圧 650atm, 最高圧 100atm,

表 1-7 F Aを原料とした反応 (2)

オートクレーブ 222cc, F A 1.15mol, MeOH 1.25mol, 280°C, 3hr.

実 験 番 号			120		122		123		117		121		128	
触 媒 (mol)			0		0		0		AcOK0.07mol					
溶 媒 (cc)			0		グリセリン20		水20		0		0		0	
CO 初 圧 (atm)			200		200		200		200		300		500	
最 高 圧 (atm)*			635		515		500		480		655		970	
窒 素 化 合 物	収支基準	生成物	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%
	NH ₃	AM類	0.30	26	0.27	24	0.32	27	0.29	25	0.29	26	0.38	34
		MM類	0.49	42	0.49	43	0.52	45	0.44	39	0.54	47	0.50	44
		DM類	0.30	26	0.30	26	0.26	23	0.28	24	0.24	21	0.17	15
		TMA	0.02	1	0.01	1	0.00	0	0.03	3	0.00	0	0.00	0
		計	1.10	95	1.07	94	1.10	95	1.04	91	1.07	95	1.06	93
	MeOH	MM類		39		39		42		36		43		40
		DM類		49		47		42		45		39		27
		TMA		4		1		0		7		0		0
		計		92		87		84		88		82		68
ア ミ ド 類	NH ₃	FA	0.23	19	0.25	22	0.26	22	0.17	15	0.33	29	0.41	36
		MMF	0.44	38	0.42	37	0.42	37	0.42	37	0.41	36	0.41	36
		DMF	0.22	19	0.24	21	0.21	18	0.25	23	0.21	17	0.13	11
		計	0.89	77	0.91	80	0.89	77	0.84	75	0.95	82	0.95	83
	MeOH	MMF		35		34		33		34		33		33
		DMF		35		38		33		47		32		20
		計		70		72		66		81		65		53
		ア ミ ン 類	NH ₃	NH ₃	0.07	7	0.02	2	0.06	5	0.12	10	-0.04	0
MMA	0.05			4	0.07	6	0.10	9	0.02	2	0.14	11	0.08	7
DMA	0.08			7	0.06	5	0.05	5	0.03	1	0.03	4	0.04	4
TMA	0.02			1	0.01	1	0.00	0	0.03	3	0.00	0	0.00	0
計	0.22			18	0.16	14	0.21	19	0.20	16	0.17	15	0.12	11
MeOH	MMA			4		6		8		2		11		6
	DMA			13		10		8		5		5		6
	TMA			5		2		0		7		0		0
	計			22		18		16		14		16		12

* 128以外は圧力降下はなく、反応終止時まで上昇を続ける。128はいったん下り、再び上る。

NH_3 の代りに FA を原料とすると、もし本反応が FA を生じそれがメチル化されて MMF 、 DMF になるのであれば、それらの生成の速さは NH_3 原料のときに比べ早くとも遅くはないはずである。また、もし FA が分解して NH_3 となり、これからメチル化によるアミンを経てアミドになるならば、それらの生成速度は NH_3 原料のときに比し早くないはずである。アミンについては、第一の場合には NH_3 原料のときに比し生成速度は遅くはなく、第二の場合には早くはないはずである。

図 1—16 に示す両原料の比較では、 MMF 、 DMF 、 MMA については十分大きな差ではないが第一の仮定を支持し、 DMA については相当な開きで第二の仮定を支持している。

さらに、この実験のように NH_3/MeOH 比が小であるときには、 TMA が多く生じ、しかも NH_3 原料のときの方が著るしく多くなっている。一方、3.4) における考察に基くと FA 原料のときに、 TMA が少ない以上 NH_3 原料のときも反応が $\text{NH}_3 \rightarrow \text{FA} \rightarrow \text{DMF}$ であるならば、やはり少ないはずである。

したがって、事実は第二の道筋すなわち NH_3 のメチル化が先行し、一方アミンに対するホルミル化が遅れたために、一部が TMA まで進んでこの形で残ったものであるとの解釈を支持している。このように、 FA 原料の反応結果の解釈が決定的でない要因の一つは、たとえば次頁の表 1—8 に示すように、昇温前に一酸化炭素を加えておく標準の操作法の方が、昇温したところで一酸化炭素を圧入する場合よりもメチル化が進行していること、および表 1—7 の番号 120、122、123 の実験に見るように、 FA 原料の場合無触媒で相当多量のメチルアミドが生成し、水、グリセリン等の溶媒を加えても結果が殆んど変らないこと等からも、 FA の存在は、以後のメチルホルムアミドの形成においてメチル化が FA に行なわれる

かあるいは NH_3 に行なわれるかに関して単なる原料としての意味のほかは、たとえば溶媒としての効果をもっており、これが重複しているからであると考えられる。

表 1-8 充てん期の影響

CO 充てん期	CO 量 (mol)	最高圧 (atm)	MeOH 基準収支 (%)				
			MMF	DMF	MMA	DMA	TMA
280°C 到達時*	1.5	1070	14	26	0	19	42
加熱前	1.6	745	16	35	0	19	37

* CO 充てん直前にはメチル化は行なわれていないことを確認した。
 充てん条件：オートクレーブ内容積 222cc, MeOH 1.56 mol,
 NH_3 1.17 mole, AcOK 0.07 mol, 280°C, 3 hr.

しかし、FA の溶媒としての効果を考慮した上で、なお本反応が $\text{NH}_3 \rightarrow \text{アミン} \rightarrow \text{アミド}$ であろうというこれまで各所で述べてきた推定を裏付ける事実としては、FA 原料のときの一酸化炭素圧の影響、すなわち表 1-7 の実験番号 117, 121, 128 の示す結果である。もし、 $\text{FA} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{アミン} \rightarrow \text{アミド}$ なる反応経路ならば、一酸化炭素圧の増加は FA の分解を抑制し、MM 類 + DM 類 + TMA は減少すべきであり、また $\text{FA} \rightarrow \text{アミド}$ ならば、一酸化炭素圧の増加はメチル化原料たる FA の有効濃度を増し、メチル化物の合計は増さねばならない。表からわかるように、現実には未反応 FA が増加し、メチル化物は減少している。すなわち、前者の見解を支持している。

4.2) 触媒の効果について：

DMA はニッケルまたは鉄カルボニル、アルカリアルコレート

等^{14) 7) 8)}により，また単にメタノール，エチレングリコール等の溶媒中¹⁰⁾で一酸化炭素と反応してDMFになることが知られているが，下表1-9から本反応においても，無触媒下でグリセリンを溶媒として用いた場合（実験番号114），AcOK触媒単独で用いた場合（実験番号107）と同収率でDMFを得ている。また水および酸性を示すNH₄Clを用いた反応例でもAcOK触媒のときとほぼDMFの収率は同じである。

その他，ホルミル化の触媒といわれているCu₂Cl₂，脱水触媒のZnO，水性ガス反応の触媒といわれるCdCO₃でも相当量のDMFが生成している。

これらのことからすると，3.7)でAcOKはメチル化の触媒であると推定したが，これはメチル化に絶対不可欠のものではなく，目

表 1-9 触媒種および溶媒の効果

実験番号	107	116	114	97	98	1	2	3	4	
実験条件	オートクレーブ 内容積 (cc)	222	222	222	222	222	135	135	135	135
	NH ₃ (mol)	1.17	1.17	1.17	1.16	1.16	0.70	0.70	0.70	0.70
	MeOH (mol)	1.56	1.56	1.56	0.94	0.94	0.53	0.53	0.53	0.53
	触媒種および 触媒量 (g)	AcOK 7	NH ₄ Cl 4	0	AcOK 4	AcOK 4	Cu ₂ Cl ₂ 2	MeONa 2	ZnO 2	CdCO ₃ 4
	溶媒種および 溶媒量 (cc)	0	H ₂ O 20	グリセリン 20	H ₂ O 20	0	0	0	0	0
	CO初圧 (atm)	750	700	700	540	445	550	500	500	500
	最高圧 (atm)	1150	1250	1200	805	705	1005	965	950	—
基準収支 (%)	MMF	35	23	30	29	28	4	22	15	30
	DMF	27	32	25	14	13	27	42	32	32
	MMA	1	0	10	0	0	8	7	2	0
	DMA	30	14	14	21	21	20	0	25	9
	TMA	—	26	21	14	19	21	10	36	11

下のところこれの触媒作用については不明である。

なお，メチル化に伴って生成する水が水性ガス反応によって消費されるならば，メチル化は水性ガス反応に依って促進されるべきであるが，この反応のメチル化に関与していないことは，番号97，98の実験によって示される。すなわち，番号97の実験においては水を20cc添加しているが，ほとんどメチル化物の収率に影響がない。

§ 1.5 総 括

高压下において，アンモニア，メタノールおよび一酸化炭素からジメチルホルムアミドを一段で合成する反応に関する研究結果を総括すると以下のごとくである。

酢酸カリを触媒として用いた場合の最適条件は，温度280℃，充てんモル比(NH_3/MeOH) ≈ 1.2 ，一酸化炭素初圧500 atm， MeOH 充てん率 ≈ 0.6 モル/100cc，触媒量 $\text{AcOK}/\text{MeOH} \approx 0.024$ ，反応時間3時間であって，このとき MeOH の97%がメチル化に用いられ，40%がジメチルアミドに，34%がモノメチルホルムアミドに転換した。

この最適条件下における収率の示すように，モノメチルホルムアミドも相当多量に副成しており，本合成法の主目的たるジメチルホルムアミドのみを生成する有利な条件は，現在のところ見出されていない。

本反応の進行経路を推定する手がかりを与える実験結果としては，次に示す諸点である。

- 1) メチル化がホルミル化に先行すること
- イ) アンモニア原料の場合，昇温中および反応初期においてア

ンモニアと一酸化炭素とによりかなりの量ホルムアミドを生じている。一方、280℃以上の高温ではホルムアミドは分解する傾向がありこの存在量が減少するが、これと同時にメチルホルムアミド類の減少とフリーアミン類の増加が認められることは、ホルムアミドが直接メチル化されるのではないことを推察させる。

ロ) 充てんモル比 (NH_3/MeOH) の減少すなわち MeOH 充てん率の増加によるトリメチルアミンの増加は、メチル化がホルミル化に先行することを推察させる。

ハ) アンモニアの代りにホルムアミドを原料とした場合、トリメチルアミンおよびジメチルアミンの生成速度がアンモニア原料のときよりおそいことは、ホルムアミド \rightarrow アンモニア \rightarrow アミンのごとくに進行するものであり、アンモニアのメチル化がホルミル化に先行するとして説明される。

2) ホルムアミドの溶媒効果を推察させる事項

イ) 昇温中および反応初期において、アンモニアと一酸化炭素とによってかなりの量ホルムアミドを生じ、この中に酢酸カリが溶解している。

ロ) ホルムアミド原料のとき、無触媒でも相当多くのメチルアミド類が生成し、水、グリセリンを加えても効果は変わらない。

以上の諸点からして、本反応は液相でアンモニアとメタノールからアミンが生成し、これと一酸化炭素とが反応してアミドになる。昇温中および反応初期において形成されるホルムアミドは、溶媒としての効果をもつものであると考えるのが妥当である。

引 用 文 献

- 1) du Pont "Dimethyl Formaldehyde" (1954)
- 2) 日東化学工業㊤ 日特願告 29-8674
- 3) 国策パルプ工業㊤ 日特願告 30-7718
- 4) I.G. D.R.P.714311, D.R.P.658188
- 5) 東洋高压工業㊤ 日特願告 31-6510
- 6) H.Winteler, A.Guyer, Helv. Chim., Acta 37 2370
(1954)
- 7) 工業技術院 日特願告 29-8415
- 8) 新日本窒素肥料工業㊤ 日特願告 29-8415
- 9) du Pont, U.S.P. 2204371 (1940)
- 10) 福井, 富久, 世巖, 工化誌 62 945 (1959)
- 11) K.H.Meyer Ber. 34 1708 (1921)
- 12) 渡辺 佳弘 学位論文 京都大学工学部 (昭34)
- 13) 能勢伸治 学位論文 京都大学工学部 (昭32)
- 14) B.A.S.F. D.P.910294 (1954)
- 15) N.A.Lange, "Hand-Book of Chemistry" p.1185, p.1454,
p.1457 McGraw-Hill Book Comp.Inc. (1961)

第 3 篇

トルエンと一酸化炭素を原料とする パラトルアルデヒドの合成

フッ化水素—三フッ化ホー素—トルエン系に
—おける錯合体生成反応の平衡ならびにパラト—
ルアルデヒド合成反応の速度論的研究



石油化学工業の発達によって豊富に得られるトルエンと一酸化炭素とから，いわゆるガッターマンコッホ反応によりパラトルアルデヒドを合成し，さらにテレフタル酸を得るという経路は工業的に重要であり，かつ学問的にも興味深い。

本合成反応に用いられるフリーデル—クラフト型触媒のうち，従来よく研究されているものは， $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ ， $\text{HBr}-\text{AlBr}_3$ など¹⁾ であり，ルイス酸としてハロゲン化金属がその主たるものである。その他に $\text{HF}-\text{BF}_3$ も同様の働きがあることが知られているが，この系における一酸化炭素とトルエンとの反応に関しては，du Pont²⁾ の特許のみで速度論的研究は皆無であり，この反応の本性は明らかでないので， $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系を本研究の対象とした。

これまでに，芳香族と $\text{HF}-\text{BF}_3$ とで錯合体が生成することは，McCaulay³⁾ や Olah⁴⁾ らによって明らかにされ，また種々の芳香族間の相対的塩基定数も求められている。しかし，トルエンの $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系における錯合体生成反応そのものに対する平衡定数は未だ明確にされていない。

一方， $\text{HF}-\text{BF}_3$ 触媒によるパラトルアルデヒドの合成反応に関する唯一の報文である du Pont の特許の記載によると，条件が $-80 \sim 50^\circ\text{C}$ ，一酸化炭素圧 $1 \sim 700 \text{ atm}$ ， BF_3/HF (モル比) $= 0.5 \sim 1.5$ と広きにわたり， 20 min. 位の収率が 30% 程度と低く，さらに肝心の反応の様相について，たとえばトルエン— $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系が均一相をなしていたか否かなどについては不明である。そこで筆者は，これらの点を明らかにするために，トルエ

ンの $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系における錯合体生成反応に関する基礎的研究ならびにパラトルアルデヒドの合成反応の速度論的研究を行なった。

以下，第 1 章においては錯合体生成実験に必要となる BF_3 ガスの圧縮係数などの基礎数値を得るために行なった実験結果を，第 2 章においては錯合体生成反応の平衡に関する結果を，第 3 章においてはパラトルアルデヒドの合成反応に関する速度論的研究結果について述べる。

第 1 章 予 備 実 験

錯合体生成反応ならびにパラトルアルデヒドの合成実験において， BF_3 ガスの圧縮係数， BF_3 ガスの HF 中への溶解度，あるいは $\text{HF}-\text{BF}_3$ (溶解) 液の密度などの基礎的数値を必要とするので，これらに関する実験を行なった。その結果について本章で述べる。

§ 1 . 1 BF_3 ガスの圧縮係数

現在までのところ， BF_3 ガスの圧縮係数としては，M. Kilpatrick⁵⁾ による 19°C での測定値があるのみで，その他の温度での値は測定されていない。そこで，筆者は $20 \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたって BF_3 ガスの圧縮係数を以下に示す方法で測定を行なった。

1 . 1 . 1) 実 験 法

a) BF_3 ガス (120 Kg/cm^2 ，ボンベ入り)

輸入品 (Baker and Adamson Works, P.V., U.S.A.)

後述 (S 2 . 1) する分析法により純度 99.5 % 以上。

b) 装 置

b . 1) BF_3 秤量管

前記ボンベより BF_3 ガスを採取秤量するのに，次頁図 1-1 に示す小型耐圧管を用いた。

材質 SUS-27，耐圧 700 atm ，内容約 40 cc ，風袋 500 g 。

b. 2) オートクレープ

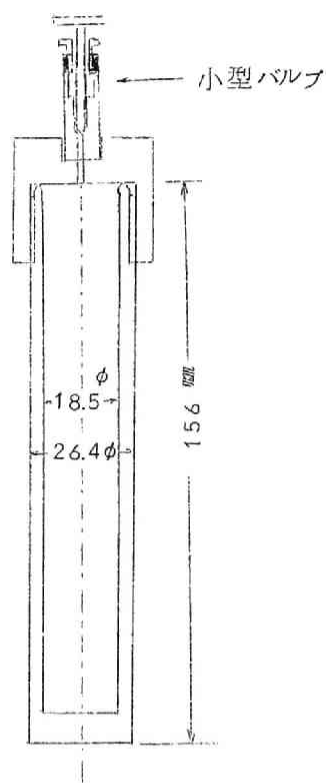
ステンレス製の内容約100ccのオートクレープをBF₃ガスの圧縮係数の測定本体として用いた。

b. 3) 温度計

日本電子工業(株)製サーミスターを使用した。最小目盛1℃

b. 4) 圧力計

ステンレス製ブルドン管を有する圧力計を使用した。なお、測定圧範囲により、最高測圧30Kg/cm²用(最小刻目盛0.5Kg/cm²)および最高測圧50Kg/cm²用(最小刻目盛1Kg/cm²)のものを、それぞれ圧力計検定器で補正して使用した。



c) 操作法

図1-1 BF₃秤量管

c-1) オートクレープ内容積測定

オートクレープを真空(1mmHg以下)に引き、これにガスビューレット(最小刻目盛0.5cc:水銀封液)より1気圧になるまで空気を導入し、その空気の導入量からオートクレープの内容積を決定した。測定値106.1cc。

c-2) BF₃ガスの採取秤量

BF₃ガスの採取には、前記小型秤量管をBF₃ポンペに接続し、秤量管を-70℃のメタノール—ドライアイス冷媒中に浸して冷却し、これにBF₃ガス(Tc=-12.3℃, Pc=49.2atm)を液化させる方法を採用した。このようにして採用したBF₃量は、物理

天秤（感量 500g）感度 100mg）をもって重量を秤ることにより知った。

c-3) 圧縮係数測定

前記内容（106.1℃のオートクレーブを真空にし，図1-2に示すごとく露出部分は圧力計のみであるように測定温度の冷媒を入れたデュワーびん中に浸し約1時間放置後，重量既知のBF₃秤量管を銅製導管（内径 1.5mm）でもってオートクレーブと接続し，BF₃を秤量管より所定圧附まで導入し，一定圧を示すまで測定温度下に放置した。なお，オートクレーブの测温はサーミスターをオートクレーブ壁内細管に挿入して行ない，外部冷媒の测温は水銀およびアルコール温度計を使用して行なった。また，-20℃の場合の温度調節はドライアイス—メタノールを循環ポンプにより攪拌しながら時々ドライアイスを加えて行ない，0℃の場合は氷水を攪拌

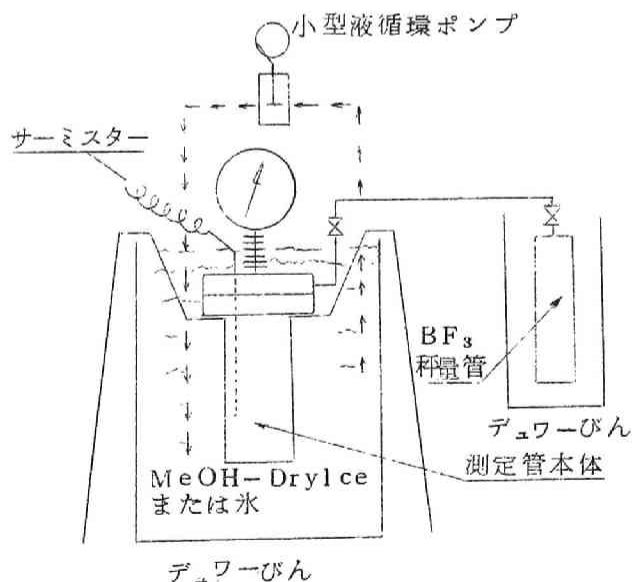


図1-2 圧縮係数測定装置

しながら行ない，+20℃の場合は室温附近であるので碎氷片または投込みヒーターを用いて行なった。

圧測定が終了すればオートクレーブ入口弁を閉じ，BF₃ 秤量管を-70℃以下に冷却し，秤量管の弁を用いて銅製導管内のBF₃ 圧を-70℃以下でのBF₃ の蒸気圧（4 atm 以下）までもどす。この蒸気圧下での導管内のBF₃ 量は高々 5×10^{-5} モルであって無視し得るものである。

このようにして，導管内のBF₃ を回収秤量管を室温までかえして秤量し，充てん前後の重量差より導入したBF₃ 量を決定した。

1. 1. 2) 実験結果

オートクレーブ内容積 Vcc，BF₃ ガス充てん量 Wg のときに示す圧力を P Kg/cm² とすると圧縮係数 Z は次式で計算される。

$$Z = \frac{P V M}{W R T}$$

ただし，M：BF₃ の分子量

得た結果を表 1-1 および図 1-3 に示す。

表 1-1 BF₃ の圧縮係数

温度 (C)	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z
0	11.0	3.78	0.936	39.9	17.14	0.750
	13.0	4.38	0.949	47.0	20.68	0.694
	16.0	5.56	0.925	32.0	25.49	0.638
	20.0	7.24	0.889	59.0	32.36	0.557
	25.0	9.37	0.860	62.5	36.74	0.529
	25.9	9.90	0.844	66.2	46.46	0.436
	30.0	11.56	0.832	71.0	57.73	0.376
	38.7	15.94	0.756	71.0	57.30	0.380

温度 (°C)	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z
-20	7.0	2.49	0.958	24.9	10.22	0.820
	17.0	6.43	0.890	35.8	18.22	0.685
20	14.9	4.57	0.940	34.8	11.65	0.866
	26.0	8.36	0.907	41.7	14.66	0.828

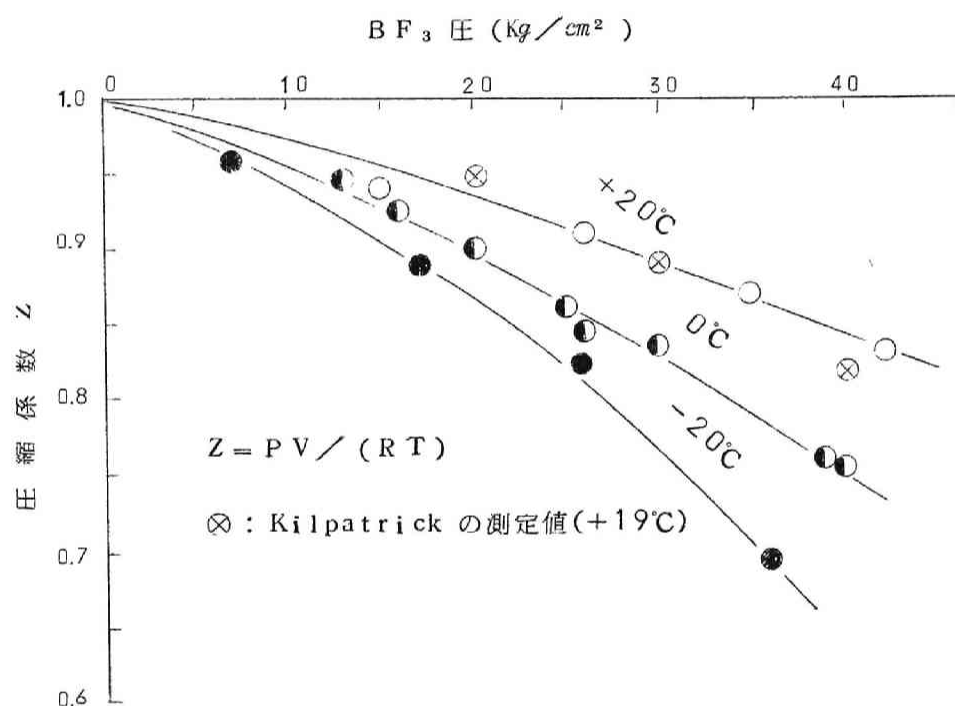


図 1-3 BF₃ ガスの圧縮係数

-20°CにおけるBF₃の飽和蒸気圧は約4.7 Kg/cm²であるので、-20°Cでの測定圧力範囲は3.6 Kg/cm²までとした。

比較のために、Kilpatrick⁶⁾の測定値(+19°C)を図中に表示しておいたが、これと筆者の値(+20°C)となる3%以内で一致し

ている。

§ 1.2 HF-BF₃(溶解)液, トルエン-HF-BF₃均一溶液の密度

HFおよびHF-トルエン系へのBF₃ガスの溶解にともなう液の体積変化は無視し得ず, BF₃ガスの溶解度ならびに錯合体生成反応におけるBF₃量の算出に, このことを考慮せねばならぬので, 以上に述べる装置および操作により, HF-BF₃(溶解)液およびHF-BF₃-トルエン均一溶液の密度を実測した。

1.2.1) 実験法

a) 密度計⁵⁾

a. 1) 構造

図1-4に示す概念図から明きらかなごとく, オートクレープ内にスプリングバランスを仕込んだものである。下の錘を被検定液中に全部浸し, 浮力を受け軽くなっただけのスプリングの縮みを, 連結してある軟鉄コアの上下変位に変え, コアの位置をステンレスの管を通して外部より差動変圧器を用いる変位測定器で零点法により測るわけである。

各部分の材質, デイメンジョン等を次に示

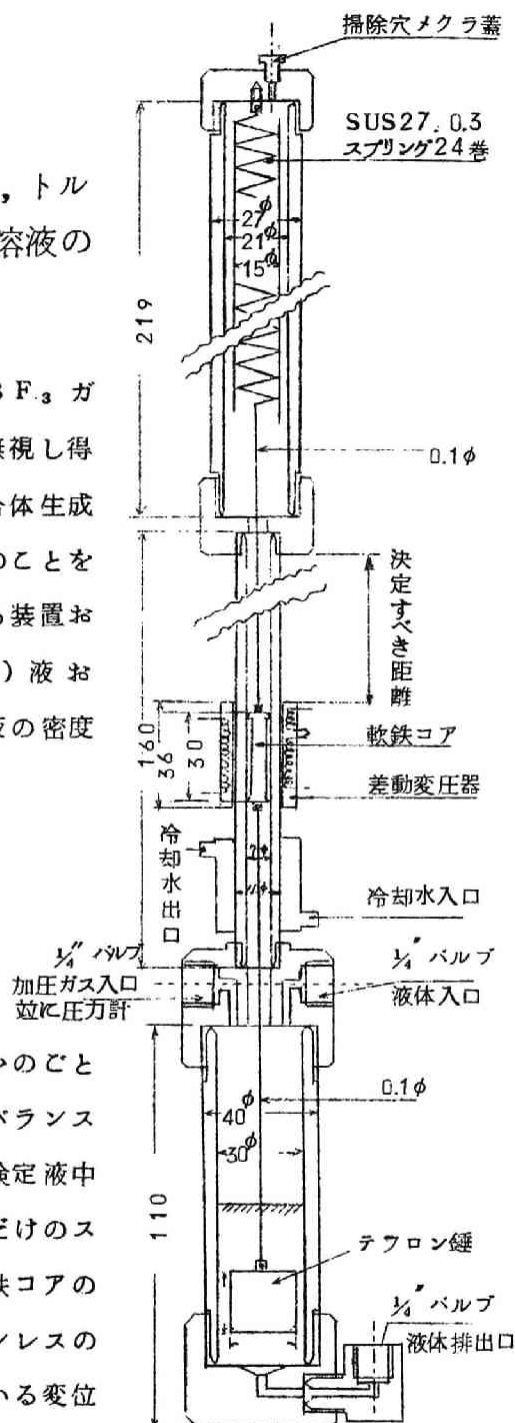


図1-4 測定装置概念図

す。

本体：SUS-27, 耐圧200 atm. 内容約70 cc; 接続部は全部線当りでパッキングを使用せず。

スプリング：SUS-27, 0.3 mm φピアノ線を24回巻く。無荷重のとき全長45 mm。次記のテフロン錘で荷重のかかったとき空気中で240 mm, 水中で180 mm。

コア：軟鉄心6 mm φ×30 mm (6.2 g) HFおよびBF₃の腐蝕をさけるために金メッキを施す。

下錘：テフロン(比重2.18), 21 mm φ×20 mm (15.3 g)

連結線：白金0.1 mm φ

変位計：新光電機工業(株)製, DM-101型(フルスケール±5 mm より±0.05 mm までの4段切換)

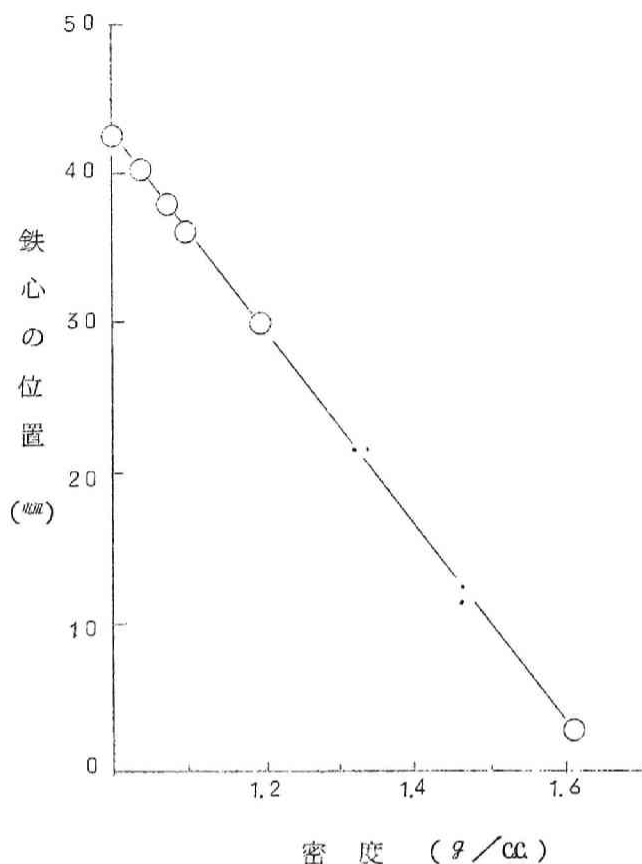
差動トランス：内径11 mm, 外径24 mm, 長さ36 mm。管に沿って上下に滑動可能。

トランスの位置測定：本体の一定点とトランスの一定点との距離をノギスで0.1 mm まで測定

a. 2) 較 正 線

図1-5は密度既知のリン酸水を用いて作った常温常圧における較正線である。再現性は比重にして0.02以内であった。

水について常圧と水素による50 atm 加圧下とで測定したコアの見かけの位置には全く変動が認められなかった。加圧による装置の伸び, 錘の体積減少, 水の圧縮, 水素の水中への吸収増加等が測定値に何らかの影響を与えると考えれば, 測定値が不変であったことのみをもって, 常圧較正線を直ちに高圧に使用してよいことにはならぬが, それぞれの影響の大いさの見当からすれば三桁程度の測定にはそのまま使用して何ら差しつかえない。



○は2つの測定値が一致していることを示す。

図 1-5 較正線

b) 密度測定装置および操作

測定装置の系統図は、図 1-6 に示すごとくであり、(A)は後述（第 2 章 § 2.1）するマグネット回転攪拌方式の内容容約 300℃ のステンレス製オートクレープであり、(B)は前記の密度計、(C)は流動パラフィン入りのガスビューレットである。オートクレープ(A)に HF または所定比の HF-トリエンを充てんし、デュワーびん中で氷冷し、抜き出しパイプ側のバルブ V_2 より BF_3 を導入し、平衡圧に達してから

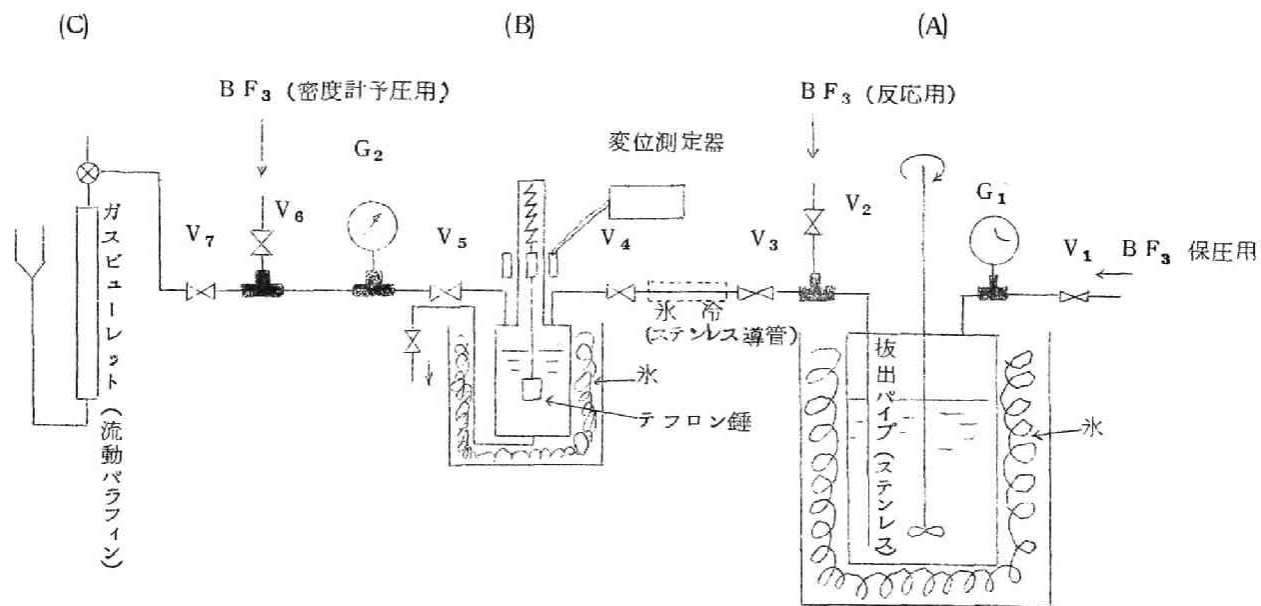


図 1 - 6 密度測定装置

バルブ V_3 , V_4 , V_5 および V_7 を開いて、氷冷下の密度計に被検定液を約 50 cc 導入する。

この際、(B)は(A)の平衡圧と同一に BF_3 で予圧されており、また液の減少にともなう(A)の圧降下は V_1 より BF_3 を導入して平衡圧に保持させる。

なお、(B)内に入った大略の液量は、流動パラフィン入りのガスビュレット(C)に排出された BF_3 容量より知った。

c) 原 料

トルエン、HF については後述(第2章 § 2.1)

1.2.2) 実 験 結 果

加圧下において BF_3 ガスが溶解した HF 溶液の密度測定を 0°C で BF_3 圧 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ より $30\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力の範囲で行ない、表 1-2 および図 1-7 に示す結果を得た。

$16\text{Kg}/\text{cm}^2$ と $24\text{Kg}/\text{cm}^2$ の各場合について二回測定し、1% 以内で再現性があることが確認された。

トルエンの錯合体として存在する $\text{HF}-\text{BF}_3$ -トルエン系の密度の測定結果は、表 1-2 および図 1-7 に示すとおりである。

なお、第2章で後述するように、 0°C においてこの範囲の BF_3 圧下では充てん HF / 充てんトルエン > 30 (モル比) において均一溶液である。

表 1 - 2 HF-BF₃ (d) 液, HF-BF₃ (d) 溶液

温度 0℃

HF-BF ₃ (d) 溶液				HF-トルエン-BF ₃ (d) 溶液			
BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	密度 (g/cc)	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	密度 (g/cc)	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	(HF/トルエン)=30 のとき 密度 (g/cc)	(HF/トルエン)=40 のとき 密度 (g/cc)	(HF/トルエン)=50 のとき 密度 (g/cc)
3.0	1.042	16.0	1.072	10	1.172	1.164	1.152
8.1	1.048	24.0	1.088	20	1.187	1.175	1.162
15.7	1.063	24.1	1.084	30	1.199	1.192	1.180

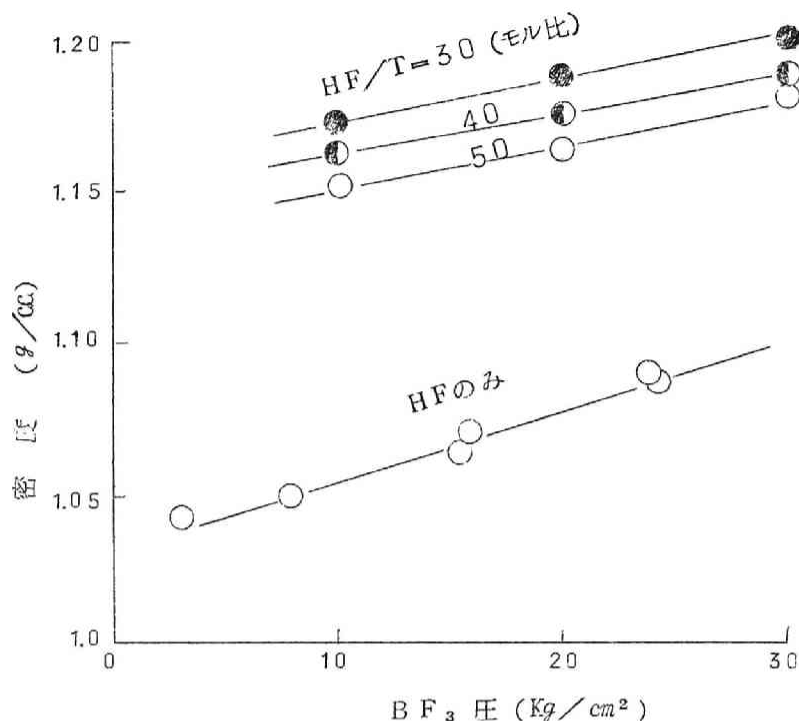


図 1-7 HF-BF₃ 液，トルエン-HF-BF₃ 液の密度。測定温度 0℃

図より，HF-BF₃ 溶液，HF-BF₃-トルエン均一溶液いづれにおいても実験範囲内の BF₃ 圧下では，密度は BF₃ 圧に対して直線的に増加していることが認められた。

§ 1.3 HF 中への BF₃ ガスの溶解度

HF 中への BF₃ ガスの溶解度については，現在までのところ Kilpatrick⁶⁾ や Mackor⁷⁾ による測定値があるのみであり，しかもその測定範囲は温度 0℃～室温，BF₃ 圧数気圧以下であって，0℃以下の温度で，さらに高圧 BF₃ 圧下での測定値はない。

筆者は，かかる条件下での HF 中への BF₃ ガスの溶解度を必要と

するので、以下に述べる実験法にしたがって測定を行なった。

1.3.1) 実験法

真空にしたオートクレーブに所定量の液体HF（沸点+20℃；オートクレーブ内容製の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ 程度）を充てんし、前記§1.1で述べたと同様にして、恒温槽で所定温度に到達せしめた。しかるのちに、五酸化リンを詰めた乾燥管を接続したバルブを開き、HF蒸気圧と空気との全圧が大気圧になるようにしてから、BF₃を秤量管よりオートクレーブに導入し、平衡圧に達するまで十分攪拌を行なった。

BF₃の充てん法ならびに充てん量の測定は、§1.1で述べた方法と同様にして行なった。

ただし、5Kg/cm²以下の場合のBF₃の充てん量は、内容積40ccのBF₃蓄圧器の圧降下量より算出した。

1.3.2) 実験結果

BF₃ガスのHF中への溶解度の測定結果は、表1-3および図1-8に示すとおりである。

0℃における溶解量に対しては、前節で述べたごとくHF-BF₃溶液の密度が測定されているから、BF₃ガスの溶解による液の体積増加を考慮することが出来、次式にしたがって溶解量 $n_{BF_3(d)}$ を算出し得る。なお、添字dは溶解状態を表わす。

$$n_{BF_3(d)} = \frac{PV\rho - n^{\circ}ZRT - Pn_{HF}M_{HF}}{PM_{BF_3} - ZRT}$$

ここで、P：BF₃圧 (Kg/cm²)， n° ：充てんBF₃量 (mol)

n_{HF} ：充てんHF量 (mol)， ρ ：液密度 (g/cc)

V : オートクレープ内容積 , Z : BF_3 ガスの圧縮係数

M_{HF} , M_{BF_3} はそれぞれ HF , BF_3 の分子量

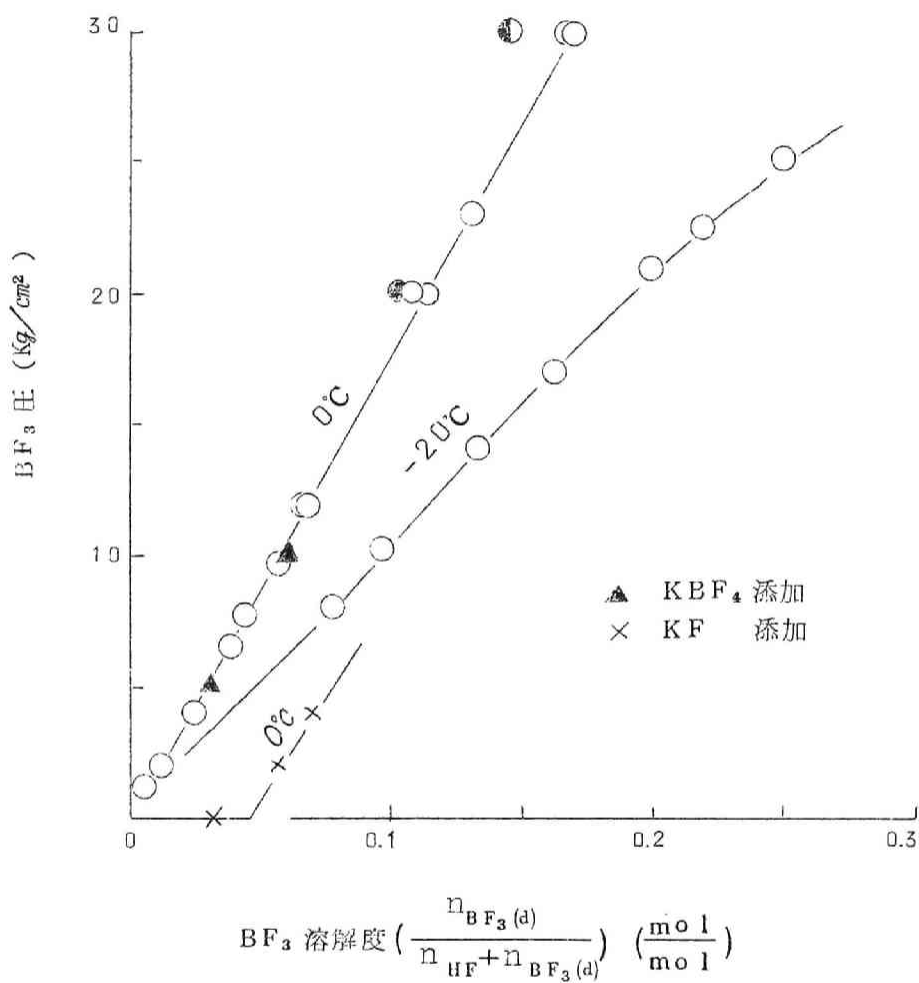


図 1-8 HF 中への BF_3 の溶解度

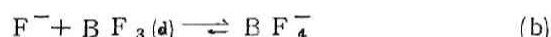
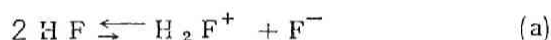
図中⊙は , 0°C における BF_3 溶解度に対して体積増加の補正を

表 1-3 HF 中への BF_3 の溶解度

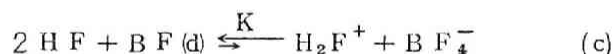
測定条件		充てん		液密度 (g/cc)	圧縮 係数 Z	計算結果			オート クレープ 内容積 (cc)
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	BF_3 圧 (kg/cm^2)	HF (mol)	BF_3 (mol)			溶解 BF_3 (mol)	溶解度 (mol/mol)	体積増加 (%)	
0	1.30	4.10	0.0438	—	1.00	0.0349	0.00852	1%以下	321.3
	2.18	4.10	0.0798	—	0.995	0.0561	0.0137	"	"
	2.18	4.25	0.0821	—	0.995	0.0597	0.0140	"	"
	3.22	4.25	0.1161	1.040	0.994	0.0851	0.0200	2.8	"
	4.30	4.25	0.1570	1.042	0.990	0.1122	0.0264	5.0	112.2
	5.28	4.10	0.1876	1.044	0.990	0.1329	0.0324	6.3	321.3
	6.79	4.10	0.2451	1.047	0.982	0.1744	0.0425	10.5	
	8.0	2.22	0.137	1.048	0.968	0.105	0.0473	13.5	101.6
	9.5	3.03	0.288	1.053	0.960	0.174	0.0545	15.1	326.0
	12.0	2.81	0.224	1.059	0.946	0.205	0.068	18.7	101.6
	19.7	3.03	0.590	1.077	0.896	0.356	0.106	32.1	326.0
	20.0	2.40	0.366	1.078	0.894	0.316	0.117	36.3	112.2
	24.0	2.81	0.434	1.087	0.864	0.407	0.127	38.4	101.6
	24.0	2.25	0.424	1.087	0.864	0.371	0.142	46.0	112.2
	24.4	3.24	0.768	1.088	0.860	0.480	0.130	46.2	326.0
	29.8	3.03	0.949	1.100	0.818	0.575	0.151	52.1	"
	30.0	2.40	0.549	1.102	0.817	0.496	0.171	55.6	112.2
	30.0	2.42	0.536	1.102	0.817	0.488	0.168	55.6	"
-20	8.2	2.42	0.229	—	0.952	0.203	0.078	—	112.2
	10.2	2.62	0.300	—	0.937	0.270	0.093	—	"
	14.2	2.60	0.431	—	0.910	0.387	0.130	—	"
	17.2	1.62	0.386	—	0.883	0.312	0.162	—	"
	19.7	2.55	0.650	—	0.863	0.608	0.192	—	"
	20.8	2.55	0.633	—	0.853	0.576	0.200	—	"
	22.3	2.73	0.588	—	0.838	0.490	0.221	—	"
	25.1	1.93	0.729	—	0.810	0.661	0.253	—	"
	25.4	2.83	0.742	—	0.807	0.711	0.201	—	"

しない場合の溶解度を示すもので、 BF_3 圧 30 Kg/cm^2 になると 30 % 程度の差が補正值との間に認められる。これは表の体積増加の項で示すごとく、 30 Kg/cm^2 になると溶液の体積は初めの充てん HF の体積の 1.5 倍にも達していることによる。しかし、溶解度 0.1 以下では数 % 以内の誤差であり、体積の増加も数 % にすぎない。— 20°C の場合、 $\text{HF} - \text{BF}_3$ 溶液の密度の実測値はなく体積増加に対する補正をしていないが、溶解度の小さい範囲、すなわち BF_3 圧 10 Kg/cm^2 以下では十分使用し得る値である。

図からわかるように、 BF_3 ガスの HF 中への溶解度はヘンリー法則にしたがい、また原点を通っていることから、 BF_3 ガスの HF 中への溶解は単なる物理溶解にすぎず、次に示す HF の自己プロトン化に基く反応は起らないと考えられる。



(a)(b) の結果



さらに、このことを証明するために KF および KBF_4 を添加して以下に示す検討を行なった。

KBF_4 添加の影響：自己プロトン化反応に基く反応(c)の平衡定数 K がかなり大きければ、 BF_4^- イオン源として KBF_4 を加えれば BF_3 ガスの溶解度は純 HF 中に対する値よりも小さくなるはずである。しかし、事実は表 1—4 (次頁) に示すように、 KBF_4 添加の BF_3 溶解度におよぼす影響は認められない。すなわち、後述のごとくに定義されるところの純 HF 中に対する BF_3 の溶解度に関するヘンリー定数は KBF_4 添加量によらず実験精度内で一定である。すなわち、今、 HF で完全に電離していると考えられる⁸⁾

KBF₄ を a モル添加したとき，BF₃ の吸収量が n_{ob} モル，H₂F⁺ イオンを n_i モル生じたものとすれば(c)の平衡式は

$$K = \frac{n_i (n_i + a)}{n_{of} (n_{ob} - n_i)}$$

たゞし，n_{ob}/n_{of} < 0.06 ゆえ，全モル数 = n_{of} (≡ 充てん HF) したがって

$$n_i = \frac{n_{ob}}{2} \left\{ -(a + Kn_{of}) + \sqrt{(a + Kn_{of})^2 + 4Kn_{ob}n_{of}} \right\}$$

Kilpatrick⁵⁾ が電導度法で得ている K = 10⁻⁹ (モル分率表示) を利用して n_i を求めると，KBF₄ が溶解 BF₃ 量の 10 ~ 80% 添加してあるにも拘らず，n_i すなわち(c)は 10⁻⁵ 以下となつて無視し得るほど小さい。

表 1-4 KBF₄ および KF 添加の影響

温度 0°C

実験番号	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	充てん			液密度 (g/cc)	圧縮 係数 Z	計 算 結 果				
		HF (mol)	BF ₃ (mol)	KBF ₄ (mol)			V _l (cc)	n _g (mol)	n _l (mol)	n _l /n _{HF} (mol 比)	ヘンリー 定 数 (kg ⁻¹ cm ⁺²)
11	2.22	4.31	0.0808	0.0278	—	0.995	86.2	0.0224	0.0584	0.0136	0.00613
13	4.32	4.31	0.1584	0.0278	1.042	0.994	86.2	0.0444	0.1136	0.0264	0.00612
14	5.25	3.00	0.110	0.0160	1.043	0.980	63.8	0.0130	0.097	0.0323	0.00615
15	10.1	3.00	0.209	0.0160	1.054	0.957	69.3	0.0220	0.187	0.0623	0.00617
16	0.066	1.80	0.0655	添加	—	1.00	36.0	0.0007	0.0649	0.0361	—
18	2.38	1.81	0.1358	KF	—	0.996	36.0	0.0298	0.1060	0.0586	0.00622
19	4.20	1.81	0.1790	0.079	—	0.990	36.0	0.0527	0.1263	0.0697	0.00617

注. 1. V_e = 液相容積，n_g = 気相中 BF₃，n_e = 液相中 BF₃

2. 番号 11 ~ 15 に使用せるオートクレーブ内容 108.9 cc

~ 16 ~ 19 ~ 323.0 cc

3. 番号 18, 19 に示すヘンリー定数 = (n_e - n_{KF}) / (n_{HF} · P_{BF₃})

K F 添加による検討：K F を H F に添加して，B F₃ ガスの溶解度におよぼす影響について検討した結果は，前掲図 1—8 および表 1—4 に示すとおりである。

図の折点は $n_{KF}/n_{BF_3(d)} = 1.0$ に相当し，これ以上では純 H F に対する B F₃ ガスの溶解直線に平衡になっていることより，K F が H F 中で完全に電離して生じた F⁻ と B F₃ とが反応して B F₄⁻ を生ずるものであり，H F の自己プロトン化による F⁻ はほとんど無視してよいことがわかる。

以上を示した諸事実から，H F の自己プロトン化にもとづく B F₃ との反応は無視して差しつかえなく，B F₃ は H F 中に単に物理的に溶解しているにすぎないと結論し得，図より次式にしたがうヘンリー定数 H として $6.1 \times 10^{-3} \text{ (Kg/cm}^2\text{)}^{-1}$ (0℃) および 9.5×10^{-3} (-20℃) を得る。ここに得られた 0℃での値は Mackor⁷⁾ の同温度での測定値 $5.99 \times 10^{-3} \text{ (Kg/cm}^2\text{)}^{-1}$ とよく一致している。

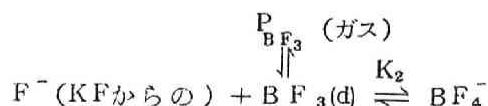
$$\frac{n_{ob}}{n_{of} + n_{ob}} = H P_{BF_3}$$

ただし， n_{of} = 充てん H F (mole)

n_{ob} = 溶解 B F₃ (mole)

P_{BF_3} = B F₃ 圧 (Kg/cm²)

なお，表 1—4 中の実験番号 16 に示す結果より，次の反応の平衡定数を求めることができる。



KF, HFをそれぞれ a モル, n_{of} モル 充てんしたとき, BF_3 ガスの吸収量が n_{ob} とすれば

$$K_2 = \frac{(n_{ob} - n_{of} HP_{BF_3})}{(a - n_{ob} + n_{of} HP_{BF_3}) HP_{BF_3}}$$

ただし, H = ヘンリー一定数 $6.1 \times 10^{-3} (Kg/cm^2)^{-1}$

$P_{BF_3} = BF_3$ 圧 (Kg/cm^2), 全モル数 $= n_{of}$

上式に実験番号 16 の値を代入すれば $K_2 = 1.1 \times 10^{+4} (0^\circ C)$ を得, Kilpatrick⁸⁾ の値 $0.9 \sim 2 \times 10^4$ (ただし $20^\circ C$) とかなり一致している。

§ 1.4 トルエン中への BF_3 ガスの溶解度

前節と同様の方法で, $0^\circ C$ および $-20^\circ C$ において BF_3 圧 $3.3 Kg/cm^2$ 以下でのトルエンに対する BF_3 ガスの溶解度を測定し, 次頁図 1-9 に示す結果を得た。

この図の示すように BF_3 ガスの溶解度は極めて小さく, かつヘンリー法則にしたがっていることより, BF_3 ガスは単なる物理溶解であることがわかる。

§ 1.5 HF, トルエン共存の場合の BF_3 の溶解

トルエンが $HF-BF_3$ 系で錯合体を生成することを確かめるために, 次の予備実験を行なった。

所定比の HF , トルエンが共存する系に BF_3 を溶解させたとき, もし, トルエン- $HF-BF_3$ からなる錯合体が生成しているならば, この際の BF_3 の溶解量は純 HF に対する BF_3 の溶解量と純

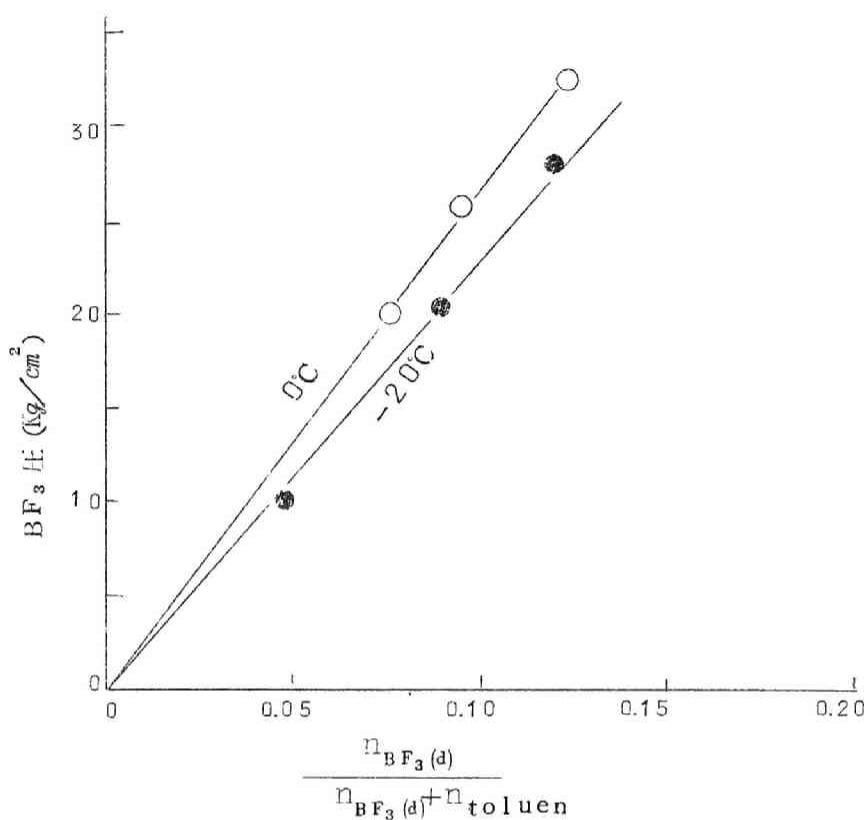


図 1-9 BF_3 ガスのトルエン中への溶解度

トルエンに対する溶解量との和より大きくなることが予想される。

そこで、 $0^\circ C$ においてトルエン0.2モル—HF 1.0モルに対する BF_3 の溶解量を BF_3 圧 30 Kg/cm^2 の範囲にわたって検討し、図1-10に示す結果を得た。図中点線は、§ 1.3および§ 1.4で得た結果を用いて、0.2モルの純トルエンおよび1モルの純HFに物理的に吸収されるべき BF_3 量を算出し、この両者の和を示すものであって、これの2倍以上もの BF_3 を実際には吸収していることより、トルエン—HF— BF_3 からなる錯合体を生成していることは明らかである。

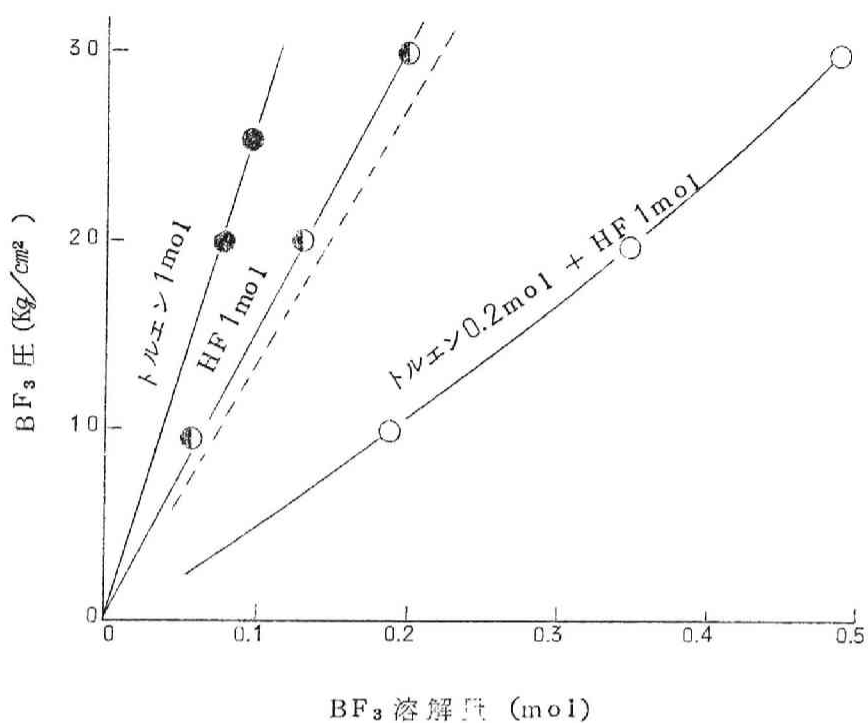


図 1-10 HF-トルエン中への BF_3 溶解量 (0°C)

第 2 章 錯合体生成反応

パラトルアルデヒドの合成反応に関する速度論的研究において必要とするトルエン-HF-BF₃系での錯合体生成反応の平衡定数は、緒言で述べたごとく未だに明確にされていない。そこで、この章では錯合体生成反応の平衡定数を求めるために行なった研究結果について述べる。

§ 2.1 実験法

2.1.a) 試 薬

トルエン：市販品（一級）をNa存在下で数時間還流し脱水したものを再びNaの下で蒸留精製。

KBF₄：市販品（一級）を160℃で乾燥。

HF：大阪金属工業（株）製。電導度法により純度99.7%以上（比電導度 3×10^{-2} 以下）⁹⁾

BF₃：第1章§1.1で既述

2.1.b) 装 置

反応槽として使用したオートクレーブは、次頁図2-1に示す回転マグネット撹拌方式の内容積300cc、および100ccのものである。回転軸上部のマグネタイト（パーマロイ、Fe50Ni50）を除いて、他の部分の材質はSUS-27である。

撹拌を良好ならしめるために、邪魔板および回転に伴って翼上部の小穴より吸入したガスを翼の先端から噴出するような構造をもつ回転翼（図2.1のB）を使用した。

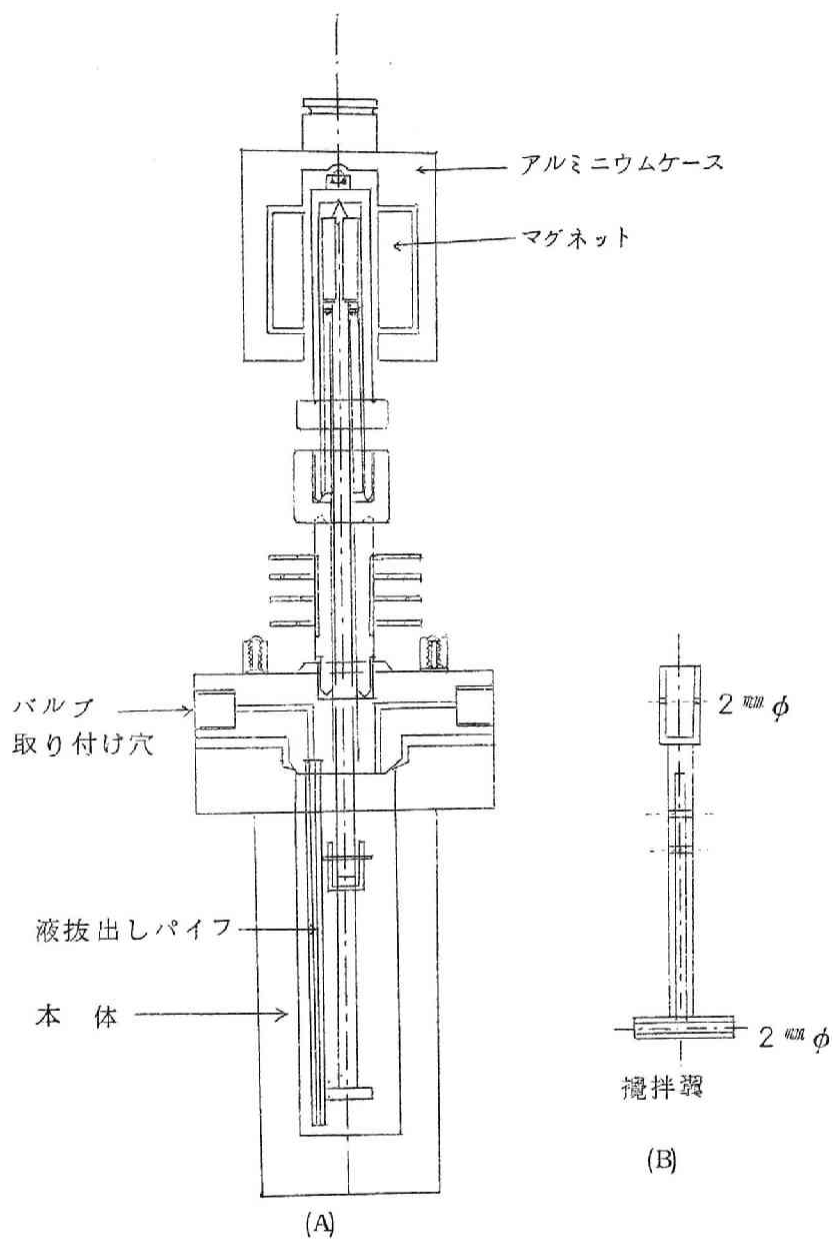


図 2-1 回転マグネット方式オートクレープ

生成液を抜き出すために、本体の底部に達する抜き出しパイプ（SUS-27）、および内部温度を測定するために温度計挿入管を蓋板にとりつけてある。

2. 1. c) 操 作

H F 採取法：H F ボンベを 40°C 前後に温め、ドライアイス—メタノール冷媒中に浸したポリエチレンシリンダーに留出せしめた。ボンベからポリエチレンシリンダー間の導管はポリエチレン管を使用し、また外部からの湿気を防ぐために五酸化リンを詰めた乾燥管をポリエチレンシリンダーに接続した。

錯合体生成液抜き出し操作：前記オートクレーブを真空にしたのち、 0°C 以下に予冷しておいて、所定量の H F およびトルエンを充てんし、氷若しくは一定温度のドライアイス—メタノール冷媒中に浸し、反応温度に達してから秤量管より BF_3 の導入を開始した。 BF_3 の初期においてかなり発熱するゆえ、所定温度、所定圧力を示すまで十分攪拌を継続した。しかるのちに、 -70°C に予冷した一定量のメタノール* 中に、抜き出しパイプより生成液を $20 \sim 30$ g ずつ順次抜き取り正確に秤量した。

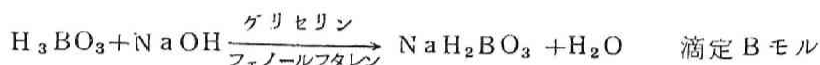
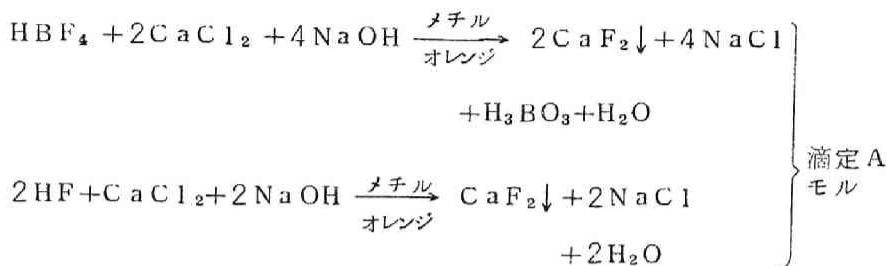
この生成液抜き出し時、液減少に伴う圧降下は、平衡圧の 10% 以内であるように BF_3 を補った。

このようにして得た試料は、後述する分析法にしたがって H F および BF_3 量を決定し、採取重量よりこれらの重量を減じてトルエンの量とした。

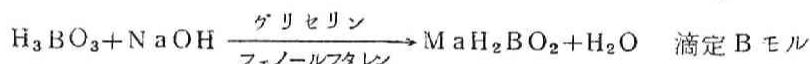
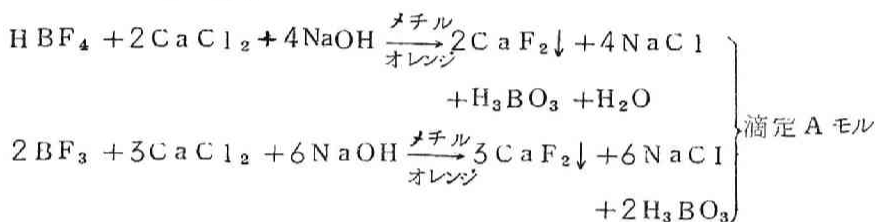
* 試料採取に水を用いなかったのは次の理由による。水は液状で 0°C 以下に冷却することは出来ず、生成物の溶解熱のため、H F、 BF_3 が逸散し取り扱いが繁雑となるが、メタノールの場合はこれを -70°C 以下に冷却しておくことが出来、H F、 BF_3 の逸散は認められない。

2. 1. d) HFおよびBF₃の分析法¹⁰⁾

i) HF過剰の場合



ii) BF₃過剰の場合



i), ii) いずれの場合でも, 全HF = (A - 3B) モル, 全BF₃ = B モルと算出される。

方法: 0.01~0.03モルのBF₃に相当する試料をポリエチレンマイヤーに移し, 大過剰の水で希釈し, これにメチルオレンジ指示薬ならびに中性20%CaCl₂ 50ccを加えて90℃の温湯上で加熱し, 15min.毎にCO₂を含まないN-NaOHを以って滴定し, 滴定量が0.1cc以下になるまで継続する。この滴定終了後, 中性を確認したグリセリンを25~50cc加えて, N-NaOHをもってフェノールフタレン指示薬のもとで滴定する。

§ 2.2 実験結果

加圧 BF_3 下で HF 中におけるトルエンの錯合体生成反応に関して行なった実験結果を以下に述べる。

2.2.1) 錯合体飽和 HF 溶液

トルエンの HF 中への溶解度は、後述するごとく 10^{-3} と小さいため、 BF_3 圧下のもとで一般には両者はオートクレーブ内で二相に分離している。すなわち、錯合体で丁度飽和された HF 相と錯合体生成にあづからない余剰トルエン相とからなる。

この事実を、 0°C 、 BF_3 圧 $8\text{Kg}/\text{cm}^2$ の下で、 HF 3.02mol 、トルエン 0.499mol 充てんして錯合体実験を行なった例で示す。

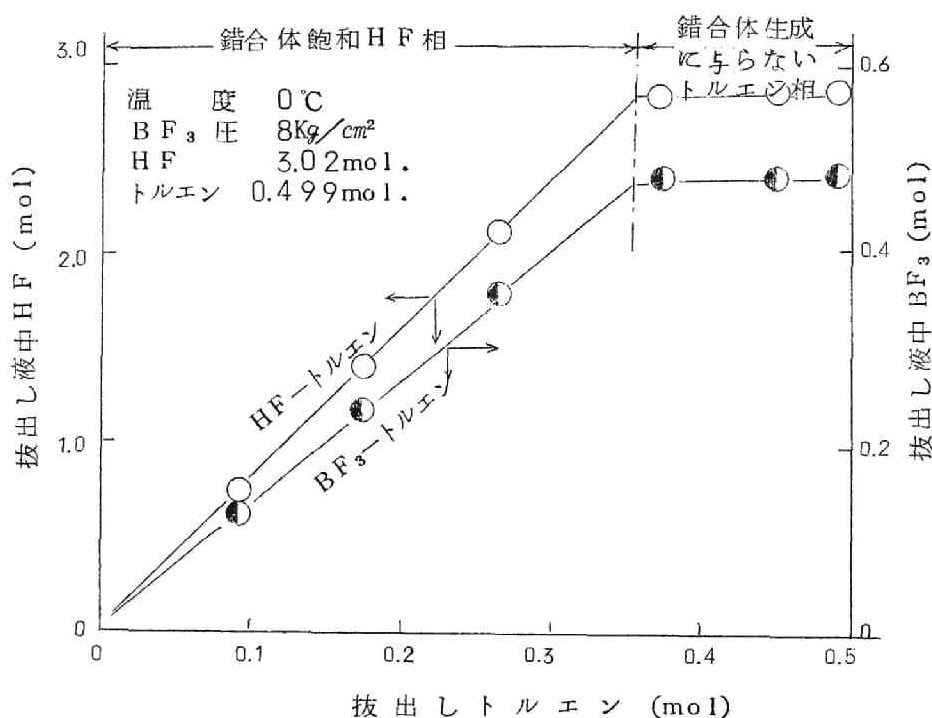


図 2-2 実験例

実験法の項で述べた方法により，上記条件下での反応生成液を底部より少量づつ順次抜き取り，その中に含有されている分析されたトルエンに対し， HF および BF_3 を点てつすると，図2-2に示すようになる。この図において，トルエン = 0 ~ 0.356モルすなわち下層部ではトルエン- HF ，トルエン BF_3 の間には，それぞれ直線関係があることより，この相は一定比のトルエン対 HF および BF_3 からなる錯合体飽和 HF 溶液であることがわかる。また，この相は赤褐色をしており，捕集用メタノールに溶解する際かなり発熱をする。

一方，トルエン0.356モル以降に出てくる相，すなわち上層は錯合体生成にあづからない余剰トルエンである。この相は黄白色をしており，比重が 0.88 g/cc であってトルエンのそれに相当し，分析の結果この相には HF は含まれない。また，この余剰のトルエンに溶解している分析された BF_3 量0.005モルは，予備実験§1.4の結果から算出されるところの純トルエンに対する BF_3 の溶解量0.0046モルとほぼ一致し，単に物理的に溶解しているに過ぎない。

この方法により， 0°C および -20°C において $8 \sim 24\text{ Kg/cm}^2$ の BF_3 圧力範囲にわたって，錯合体飽和 HF 溶液のトルエン： $\text{HF} : \text{BF}_3$ の組成比を決定した結果は次頁表2-1の実験番号1-S，6-S，11-S，17-Sおよび22-Sに示すとおりであって， BF_3 圧の増大とともに錯合体飽和 HF 溶液の $(\text{HF}/\text{トルエン})$ は減少し， $(\text{BF}_3/\text{トルエン})$ は増加する。たとえば， 0°C ， BF_3 圧 8 Kg/cm^2 においては， $(\text{HF}/\text{トルエン}) = 8.01$ ， $(\text{BF}_3/\text{トルエン}) = 1.41$ であるが， 24 Kg/cm^2 では $(\text{HF}/\text{トルエン}) = 3.68$ ， $(\text{BF}_3/\text{トルエン}) = 1.78$ である。

実験 番号	条 件		充 て ん			液中BF ₃ 量		充 て ん 比	
	温度 (°C)	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	HF (mol)	トルエン (mol)	BF ₃ (mol)	右による 補正なし	体積増加に よる補正	F HF/トルエン	B 液中BF ₃ /トルエン
1S*	0	8	2.85	0.356	0.505	—	—	8.01	1.42
2			2.06	0.076	0.235	0.212	0.212	27.1	2.78
3			2.73	0.0768	0.268	0.268	0.268	35.6	3.26
4*			4.48	0.103	0.480	0.399	0.403	43.2	3.92
5*			4.59	0.0973	0.476	0.396	0.399	47.2	4.08
6S	0	16	1.48	0.306	0.505	—	—	4.83	1.65
7			2.24	0.107	0.447	0.395	0.395	20.9	3.69
8			2.06	0.076	0.398	0.339	0.339	27.1	4.46
9*			3.47	0.099	0.745	0.560	0.560	35.0	5.56
10*			4.48	0.103	0.836	0.661	0.661	43.2	6.40
11S*	0	24	1.07	0.295	0.525	—	—	3.63	1.78
12*			3.02	0.0975	1.012	0.708	0.708	31.0	7.27
13*			3.47	0.0990	1.080	0.786	0.793	35.0	8.02
14*			3.50	0.0980	1.057	0.762	0.778	35.6	8.02
15*			4.48	0.103	1.220	0.932	0.954	43.2	9.25

(表2-1の続き)

17 S*			0.884	0.126	0.160	—		7.01	1.27
18			1.85	0.132	0.240	0.228		14.0	1.73
19	-20	4	1.94	0.0995	0.215	0.194		19.5	2.02
20			2.13	0.0753	0.218	0.206		28.4	2.73
21			2.09	0.0556	0.177	0.164		37.6	2.95
22 S*			1.69	0.423	0.610			3.98	1.44
23			1.29	0.171	0.388	0.361		7.54	2.12
24			1.40	0.152	0.394	0.367		9.20	2.42
25			1.89	0.153	0.439	0.414		12.4	2.70
26	-20	8	1.83	0.143	0.246	0.401		12.8	2.80
27			1.86	0.137	0.439	0.416		13.6	3.04
28			1.57	0.0994	0.358	0.330		15.7	3.32
29			1.55	0.0724	0.314	0.285		21.4	3.94
30			1.85	0.0745	0.344	0.317		24.9	4.26
31			2.24	0.0759	0.378	0.353		26.2	4.26
32*	0	8	5.07	0.117	0.528	0.452	KBF ₃ 添加 0.0321 mol	43.3	3.87

注1. 実験番号に*をつけた実験に使用のオートクレープ内容積32.4cc, 他は112.2cc.

2. 実験番号1S, 6S, 11S, 17S, 22Sの充てんHF, トルエン, BF₃は本文中に示した方法で求めた分析値

2.2.2) 錯合体のHF希釈溶液

次節で錯合体生成反応の平衡を計算するのに必要となるため，錯

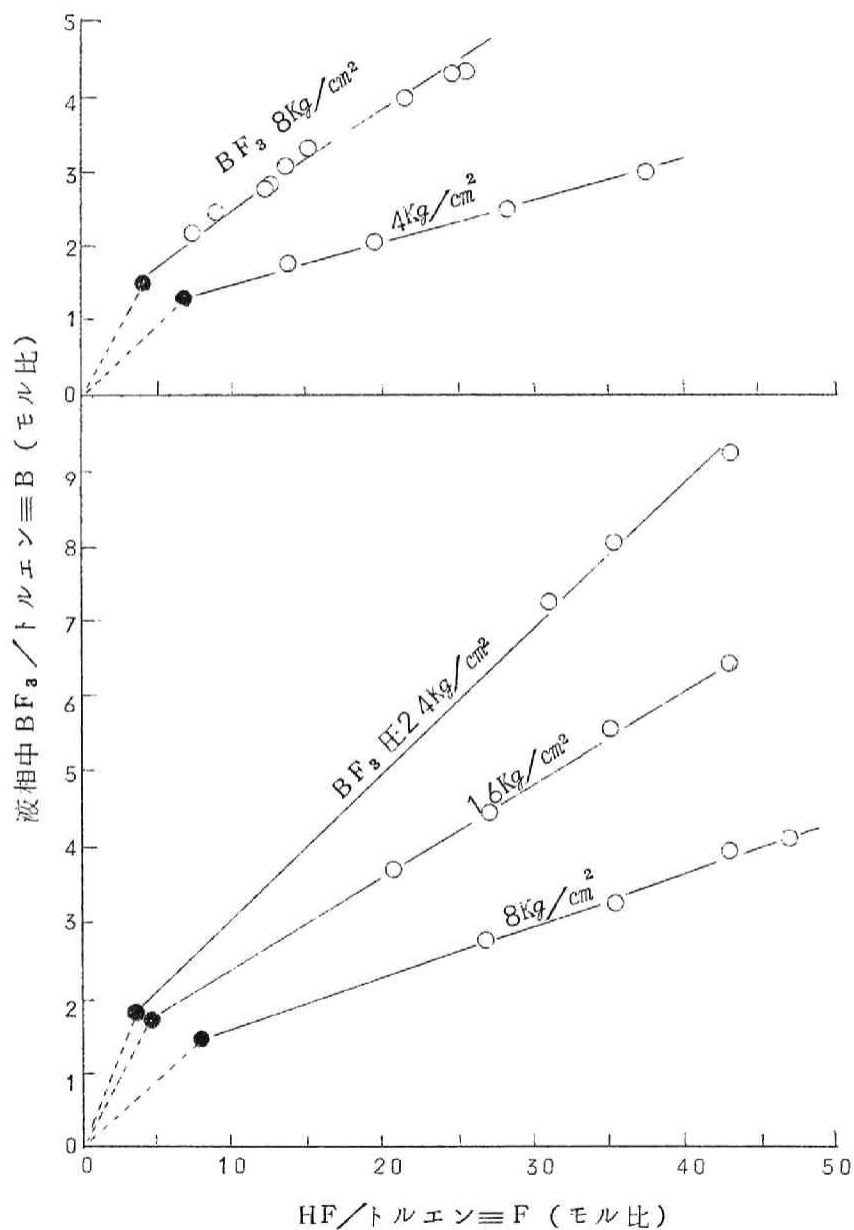


図 2 - 3 錯合体のHF溶液への BF_3 溶解量

合体のHF溶液へのBF₃の溶解量を0℃および-20℃でBF₃圧4～24Kg/cm²の範囲にわたってもとめ、前頁表2-1に示す結果を得た。表中F, Bは、それぞれ充てんトルエンに対する充てんHFならびに液中BF₃とのモル比を示す。なお、-20℃の場合の液密度の実測値がなく、これにもとづく補正を行っていないが、0℃の場合に密度の実測値にもとづく補正を行なってもほとんど差異が認められないが、そのまま信用し得る値である。

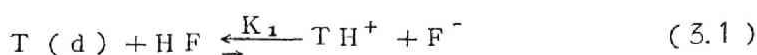
表2-1の結果にもとづいて、充てんモル比(HF/トルエン)に対して(液相BF₃/充てんトルエン)を点てつすると、前頁に示す図2-3のようになる。図中黒丸は前項で述べた錯合体で丁度飽和されたときの値すなわち表2-1の実験番号1-5, 6-S, 11-S, 17-S, 22-Sに相当する値であって、これより原点側の点線で示した領域では充てんトルエンが完全には錯合体にならず、オートクレーブ内で余剰のトルエンと錯合体を含むHF相の二相に分離している部分を示す。

黒丸以上のHF充てん量では、かかる二相に分離することなく、錯合体の均一HF溶液であって、これに対するBF₃の溶解量はHFの充てん量の増大とともにほぼ直線的に増加している。

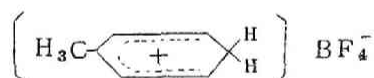
§ 2.3 考 察

以上の実験結果から、錯合体の生成反応に関する平衡定数の計算を次に示す手続きにより行なう。

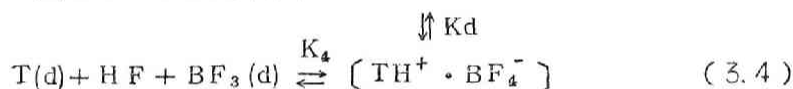
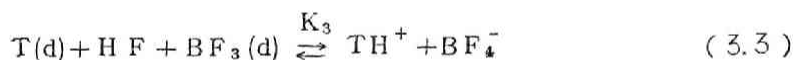
HF中にトルエンは塩基として溶解し、次式の酸塩基平衡関係の成立することは、Kilpatrick¹¹⁾やMackor¹²⁾らによって示され平衡定数(以後モル分率表示)は、0～20℃で $(2.7 \sim 5) \times 10^{-7}$ と報告されている。



前章予備実験で明らかにしたごとく，HFとBF₃とは反応しないから，HFおよびBF₃は錯合体生成反応にのみ関与していると考えてよい。また，Mackor¹²⁾，Kilpatrick¹¹⁾，Olah³⁾らによれば，錯合体は次図で示すようにHF：BF₃：トルエン＝1：1：1なる組成を有し，〔TH⁺・BF₄⁻〕なる塩が一部解離しているので，筆者もこの考えにしたがう。



以上のことから



平衡式は以下に示すようになる。

平衡時において：

$$TH^+ = BF_4^- = n_{ei} \text{ (モル)}, \quad [TH^+ \cdot BF_4^-] = n_{es} \text{ (モル)}$$

とすると

$$\text{全錯合体のモル数：} n_{ec} = n_{ei} + n_{es}$$

$$\text{トルエン：} n_{et} = n_{ot} - n_{ec}$$

$$HF \quad : \quad n_{ef} = n_{of} - n_{ec}$$

$$BF_3 \quad : \quad n_{eb} = n_{ob} - n_{ec}$$

$$\text{全モル数：} N = n_{ot} + n_{of} + n_{ob} - n_{es} - n_{ec}$$

ただし， n_{ot} ， n_{of} ， n_{ob} はそれぞれトルエン，HF，BF₃の

測定値 (モル)

これらのモル分率表示をする際，観測値である $F \equiv n_{of} / n_{ot}$ ，
 $B \equiv n_{ob} / n_{ot}$ と関連づけると

$$\frac{n_{et}}{N} = \frac{1-x-y}{N_o}$$

$$\frac{n_{ef}}{N} = \frac{F-x-y}{N_o}$$

$$\frac{n_{eb}}{N} = \frac{B-x-y}{N_o}$$

$$\text{たゞし， } N_o \equiv \frac{N}{n_{ot}} = F + B + 1 - z - x$$

$$x \equiv \frac{n_{es}}{n_{ot}} \quad , \quad y \equiv \frac{n_{ei}}{n_{ot}} \quad , \quad z \equiv \frac{n_{ec}}{n_{ot}}$$

したがって，(3.3) および (3.4) の平衡式は

$$K_3 = \frac{(F+B+1-z-x) y^2}{(1-x-y)(F-x-y)(B-x-y)} \quad (3.5)$$

$$K_4 = \frac{(F+B+1-z-x) x}{(1-x-y)(F-x-y)(B-x-y)} \quad (3.6)$$

$$K_d \equiv \frac{K_3}{K_4} = \frac{y^2}{(F+B+1-z-x) x} \quad (3.7)$$

本項冒頭で示した K_1 および K_2 の値より得られる K_3 を利用して，
 解離イオン y ($= n_{ei} / n_{ot}$) を求める手続きを以下に示す。

錯合体飽和溶液の場合，平衡時に残留しているトルエンはHFに対する飽和溶解量に等しいはずである。そこで，錯合体を含むHF溶液に対するトルエンの溶解度が，純HFに対するものと同一であるとすると

$$\frac{(n_{ot})_s - (n_{ec})_s}{(n_{of})_s - (n_{ec})_s} = \frac{1 - \left(\frac{n_{ec}}{n_{ot}}\right)_s}{\left(\frac{n_{of}}{n_{ot}}\right)_s - \left(\frac{n_{ec}}{n_{ot}}\right)_s}$$

$$= \frac{1 - Z_s}{F_s - Z_s} = \alpha$$

$$Z_s = \frac{1 - F_s \alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow 1 - F_s \alpha \quad (3.9)$$

ただし， Z ， F ：それぞれ n_{ec}/n_{ot} ， n_{of}/n_{ot}

α ：純HF中に対するトルエンの溶解度¹³⁾

3.4×10^{-3} (モル比) (0°C)

2.44×10^{-3} (モル比) (-20°C)

添字 s は，飽和時を示す。

HF中に対するトルエンの溶解度は極めて小さいので，(3.5)式の $(1 - x - y) = (1 - z)$ 以外の項には $z = x + y \approx 1$ を代入し，残留トルエン項 $(1 - z)$ には(3.9)式を代入すると

$$K_3 = \frac{(F_s + B_s - x_s) y_s^2}{F_s \alpha (F_s - 1) (B_s - 1)} \quad (3.10)$$

ここで， B_s ， z_s ， x_s は，それぞれ飽和時の n_{ob}/n_{ot} ，

n_{ef}/n_{ot} ， n_{cs}/n_{ot} を表わす。

(3.10) 式より

$$y_s = \left\{ \frac{F_s \alpha (F_s - 1) (B_s - 1)}{(F_s + B_s - x_s)} \right\}^{1/2} K_3^{1/2} \quad (3.11)$$

ここで, $x_s < 1$ ゆえ $(F_s + B_s - x_s) > (F_s + B_s - 1)$

したがって, y_s は,

$$y_s < \left\{ \frac{F_s \alpha (F_s - 1) (B_s - 1)}{(F_s + B_s - 1)} \right\}^{1/2} K_3^{1/2} \quad (3.12)$$

K_3 については先に示した K_1, K_2 の値から

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 \approx 10^{-2} \quad (3.13)$$

この K_3 の値およびトルエンの HF 中に対する溶解度 α の値を代入すると

$$y_s < 6 \times 10^{-3} \left\{ \frac{F_s \alpha (F_s - 1) (B_s - 1)}{(F_s + B_s - 1)} \right\}^{1/2} \quad (3.14)$$

本実験において, $8 > F_s > 4, 1.8 > B_s > 1.4$ ゆえ, (3.14) 式の右辺は高々 2×10^{-2} となることがわかり, 解離イオン y_s ($= n_{ei} / n_{ot}$) は全錯合体の 2 % 以内であり, 飽和の場合解離しているものは無視し得るほど小さい。しかし, 錯合体を HF で希釈していくと通例解離度が増大するはずであるが, 次頁表 2-2 の最下行に示すごとく KBF_4 をトルエンに対し 30 % 添加しても BF_3 の溶解度が, これと比較されるべき実験番号 4 に示す溶解度とほとんど変りないことより, 実験範囲の HF 希釈に対しては解離は無視し得るほど小さいものと考えてよい。

表 2-2 平 衡 定 数 の 計 算 結 果

実験 番号	条 件		観 測 値		計 算 結 果		
	温度 (°C)	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	F (HF/トルエン)	B (液中 BF ₃ /トルエン)	式 (3.20) による 残留トルエン量 (1-x)	$\frac{(F+B-1)^2}{(F-1)(B-1)}$	$K_4^S \times 10^{-2}$
1S	0	8	8.01	1.42	0.0272	24.1	($K_4^S = 8.9$)
2			27.1	2.78	0.0224	17.9	8.0
3			35.6	3.26	0.0221	18.4	8.3
4			43.2	3.92	0.0219	17.2	7.9
5			47.2	4.08	0.0218	17.4	8.0
6S	0	16	48.3	1.65	0.0164	12.0	($K_4^S = 7.3$)
7			20.9	3.69	0.0113	10.4	9.1
8			27.1	4.46	0.0111	10.3	9.2
9			35.0	5.56	0.0111	10.1	9.3
10			43.2	6.40	0.0108	10.4	9.6
11S	0	24	36.3	1.78	0.0123	9.5	($K_4^S = 7.7$)
12			31.0	7.27	0.0070	7.3	10.6
13			35.0	8.02	0.0069	7.4	10.7
14			35.6	8.02	0.0069	7.5	10.9
15			43.2	9.25	0.0068	7.6	11.0

(次頁に続く)

17S			7.01	1.27	0.0175	31.0	(K ₄ = 17.7)
18			14.0	1.73	0.0148	22.9	15.4
19	-20	4	19.5	2.02	0.0142	22.2	16.0
20			28.4	2.73	0.0138	19.1	13.9
21			37.6	2.95	0.0135	22.2	16.3
22S			3.98	1.44	0.0097	14.6	(K ₄ = 15.0)
23			7.54	2.12	0.0072	10.3	14.3
24			9.20	2.42	0.0069	9.8	14.2
25			12.4	2.70	0.0064	10.2	15.8
26	-20	8	12.8	2.80	0.0064	10.1	15.8
27			13.6	3.04	0.0064	9.6	15.0
28			15.7	3.32	0.0062	9.5	15.3
29			21.4	3.94	0.0060	9.7	16.0
30			24.9	4.26	0.0059	10.1	17.0
31			26.2	4.26	0.0059	10.2	17.3
32	0	8	43.3	3.87	添加 KBF ₄ / 元てんトルエン = 0.274 (モル比)		

このことから，錯合体生成反応に対する平衡については(3.3)式を考えず，(3.4)式のみを考えればよく，したがって平衡の計算は(3.6)式のみでよい。

今，(3.6)式において $y \rightleftharpoons 0$ ，したがって $z = x \rightleftharpoons 1$ とし，残留トルエン項に対しては(3.9)式を代入し， K_4 の値を飽和時の実測値を用いて表わすとき（これを K_4^S と表わす）

$$K_4^S = \frac{(F_S + B_S - 1)^2}{F_S \alpha (F_S - 1)(B_S - 1)} \quad (3.15)$$

(3.15) 式より K_4^S を算出すると，前頁表 2-2 中最後の列中括弧内に示す値となる。

次に，一定 BF_3 圧下において錯合体飽和溶液を HF で希釈した場合，すなわち同一 BF_3 圧下で錯合体の均一 HF 溶液を与える充てんモル比 (HF/トルエン) を F_S から F に増加させたときの平衡定数（これを K_4^F と記す）を求める。そのためには，平衡時に存在する残留トルエン量を知る必要があり，これの算出方法を以下に示す。

今，本実験条件下での錯合体 HF 溶液は理想溶液であると考えと，モル分率表の平衡定数はモル比 F による影響を受けることなく，前記の K_4^S は(3.16)式で表わされる K_4^F に等しい。

すなわち，

$$K_4^F = \frac{(F+B-1)^2}{(1-x)(F-1)(B-1)} \quad (3.16)$$

したがって，(3.15) および (3.16) 式より

$$\frac{1-x}{F_S \alpha} = \frac{(F+B-1)^2 (F_S-1)(B_S-1)}{(F_S+B_S-1)^2 (F-1)(B-1)} \quad (3.17)$$

一方， BF_3 の溶解度 $(B-1) / [(F-1) + (B-1)]$ は，

一定 BF_3 圧下では一定 ($=a$) であるから, これを使って (3.17) 式の右边を変形すると

$$(3.17) \text{ の右辺} = \left\{ \frac{\left(1 - \frac{1}{F}\right)}{\left(1 - \frac{1}{F_s}\right)} \right\}^2 \left\{ \frac{\left(1 + \frac{a}{(1-a)F_s}\right)}{\left(1 + \frac{a}{(1-a)F}\right)} \right\}^2 \quad (3.18)$$

ここで, $a = \text{HP}_{\text{BF}_3}$, $H \approx 10^{-3}$, $P_{\text{BF}_3} \leq 24 \text{ kg/cm}^2$, $F > 4$

ゆえ

$$1 + \frac{a}{(1-a)F} \leq 1 + \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{F} \approx 1 \quad (3.19)$$

(3.17), (3.18) および (3.19) 式より

$$1 - x = \left\{ \left(\frac{F_s - 1}{F - 1} \right) \frac{F}{F_s} \right\}^2 F_s \alpha \quad (3.20)$$

ここに得られた (3.20) 式は, 理想溶液の場合一定 BF_3 圧下においてトルエンと HF との充てんモル比 $F > F_s$ のときに存在する平衡時の残留トルエンを算出する理論式である。この式 (3.20) 式により平衡時の残留トルエンを算出すると, 表 2-2 中最後から 3 列目に示す値となり, この値と実測の F および B を (3.16) 式に代入して K_4^F を求め, その結果を表中最後列に示す。

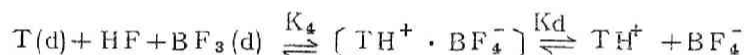
本実験の条件下での最大 BF_3 圧 24 kg/cm^2 のとき K_4^F の不一致は最大 30 % 程度あり, この場合理想溶液ではなく, 平衡定数は厳密にはアクティビティを用いなければならないところをモル分率表示をしたためであろう。しかし, BF_3 圧 8 kg/cm^2 以下の場合にみられる K_4 の不一致は 10 % 以内であり, 後述する速度論的実験においては BF_3 圧 5 kg/cm^2 以下であるから, モル分率表示の K_4 を用いて差しつかえない。

K_4 の平均値として, 0°C で 9×10^2 , -20°C で 16×10^2 で

ある。また，ここで得られた K_4 の値と(3.13)式で示した K_3 の値から，塩の形をした錯合体の解離定数 K_d は 10^{-5} のオーダーのものであることがわかる。

以上本章で述べてきたところを要約すれば，次に示すごとくになる。

トルエンは $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系において，次式のごとくに反応して，塩類似形錯合体 $[\text{TH}^+ \cdot \text{BF}_4^-]$ を生成し，その一部は TH^+ イオンと BF_4^- イオンに解離している。塩類似形錯合体 $[\text{TH}^+ \cdot \text{BF}_4^-]$ 生成の平衡定数 K_4 (モル分率表示)は， 0°C で 9×10^2 ， -20°C で 16×10^2 であり，またこれの解離定数 K_d (モル分率表示)は 10^{-5} のオーダーのきわめて小さいものである。



第 3 章 パラトルアルデヒドの合成反応

前章でトルエンの $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系における錯合体生成反応の平衡関係を明きらかにすることが出来たので、本編の主題とするパラトルアルデヒドの合成に関して速度論的研究を行なった。その結果について本章で論ずる。

§ 3.1 実験法

反応装置については、前章 2.1) で示したものと同一であるので省略する。

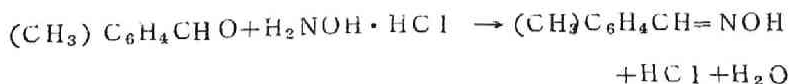
3.1.a) 操作法

回転マグネット撹拌方式の内容積 100cc のオートクレーブを真空にし、所定量のトルエンおよび HF を充てんし、 BF_3 を所定平衡圧を示すまで充てんする。次いで、一定反応圧を保持するように一酸化炭素を導入しつつ反応を行ない、所定の反応時間に到達後直ちに一酸化炭素および BF_3 を排出し、生成液を碎氷—ベンゼン中に採取した。これをベンゼンで抽出し分析試料に供した。

なお、 BF_3 圧 1 Kg/cm^2 以上の場合にはブルドン管圧力計（最小刻目盛 0.1 Kg/cm^2 ）を、 1 Kg/cm^2 以下の場合にはポリエチレン細管製の水銀マンオメーターを使用して BF_3 圧を測定した。

3.1.b) 分析法

パラトルアルデヒドの分析は、次式で示されるオキシム化法¹⁴⁾にしたがって行なった。



実施法：一定量の分析試料をブロムフェノールブルー指示薬のもとで予め中和しておき，この中に含有されているアルデヒド予想量の約2倍の $0.1\text{ N-NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ （予めブロムフェノールブルー指示薬のもとで中性確認）を加え，還流冷却器をつけて温湯上で約1時間加熱後冷却し， 0.05 N-NaOH （ MeOH 溶液）で滴定する。これに空試験による補正を行なう。

§ 3.2 実験結果

均一溶液範囲内においても，充てんトルエンの高濃度 HF 溶液では，この反応は非常に速く進行し，速度論的研究ができないため，比較的低濃度で実験を行なった。

3.2.1 反応律速濃度の探究（回転数および濃度の影響）

0°C ， BF_3 圧 3 kg/cm^2 ， CO 圧 3 kg/cm^2 ，トルエン初濃度 0.8 mol/l の一定条件で，速度におよぼす回転数の影響を検討し，図3-1に示す結果を得た。

（B）の黒丸は CO 圧降下量より算出したものであり，他の白丸は分析値を示す。また， C_{t0} はトルエン初濃度を表わし，以後の図においても同様である。

回転数の増大とともに速度は著しく増大しており，特に 3.5 min までは 750 r.p.m. で反応させ，これ以後の回転数を 1350 r.p.m. に増大させると，原料濃度がすでに低下しているにも拘らず反応速度は前者の約2倍になることより，この濃度では 1500 r.p.m. でも CO の気液接触が律速であると推察される。

なお，本項での反応条件，すなわち 0°C においてトルエン初濃度 0.8 mol/l （充てんトルエン：充てん $\text{HF}=1:60$ ）で BF_3 圧 3 kg/cm^2 では，次の計算から表わされるごとく均一溶液である。

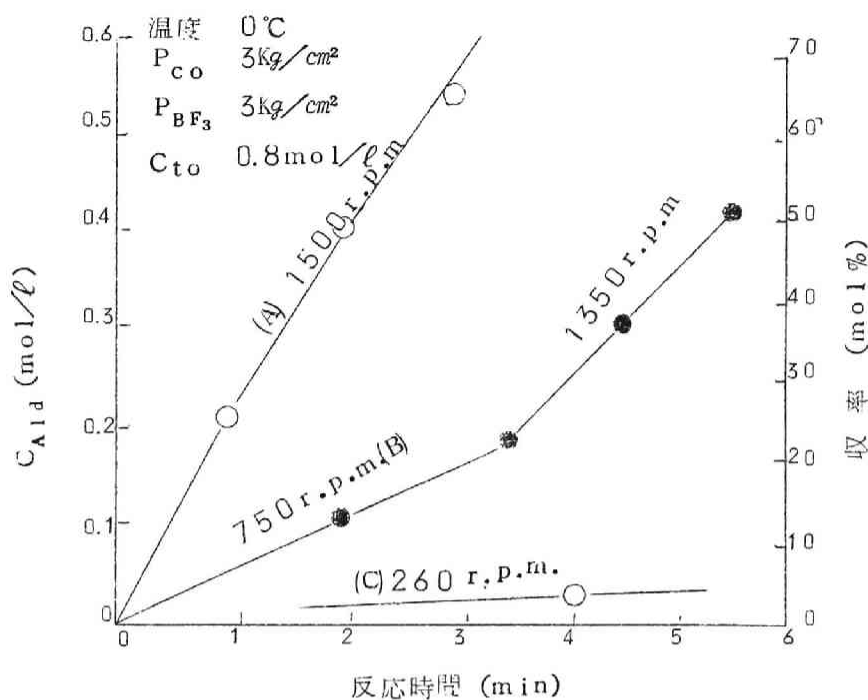
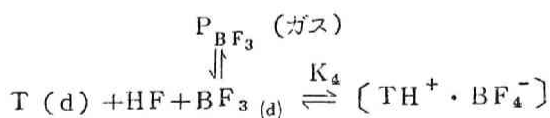


図3-1 回転数の影響

充てんHF量 F_0 モル，充てんトルエン量 T_0 モル， BF_3 圧 P_{BF_3} Kg/cm² のとき，錯合体を x モル生成するものとするとき，次式で表わされる反応の平衡式は



$$K_4 = \frac{\left(\frac{x}{F_0}\right)}{\left(\frac{T_0}{F_0} - \frac{x}{F_0}\right) H P_{BF_3}} \quad (3.2.1)$$

ただし， $F_0 \gg T_0$ ゆえ全モル数 $\approx F_0$ ， H はヘンリー定数

均一溶液なることは，(3.2.1)式で計算される平衡時の残留トルエン濃度 $\left[= (T_0/F_0) - (x/F_0) = (T_0/F_0) (1 + K_4 HP_{BF_3})^{-1} \right]$ が，HF に対するトルエンの溶解度 ($\equiv \alpha = 3.4 \times 10^{-3}$) 以内であればよい。

すなわち，

$$\alpha \geq \left(\frac{T_0}{F_0} \right) \left(\frac{1}{1 + K_4 HP_{BF_3}} \right) \quad (3.2.2)$$

右辺に $T_0/F_0 = 1/60$ ，および前章で得られた $K_4 = 900$ ， $H = 6.1 \times 10^{-3}$ を代入すると 9.6×10^{-4} となり，HF 中に対するトルエンの溶解度 ($= 3.4 \times 10^{-3}$) より小さく，本項の HF，トルエン，および BF_3 圧の充てん条件下では明らかに均一溶液である。

トルエン初濃度の影響を検討するために，温度 0°C ， BF_3 圧 3Kg

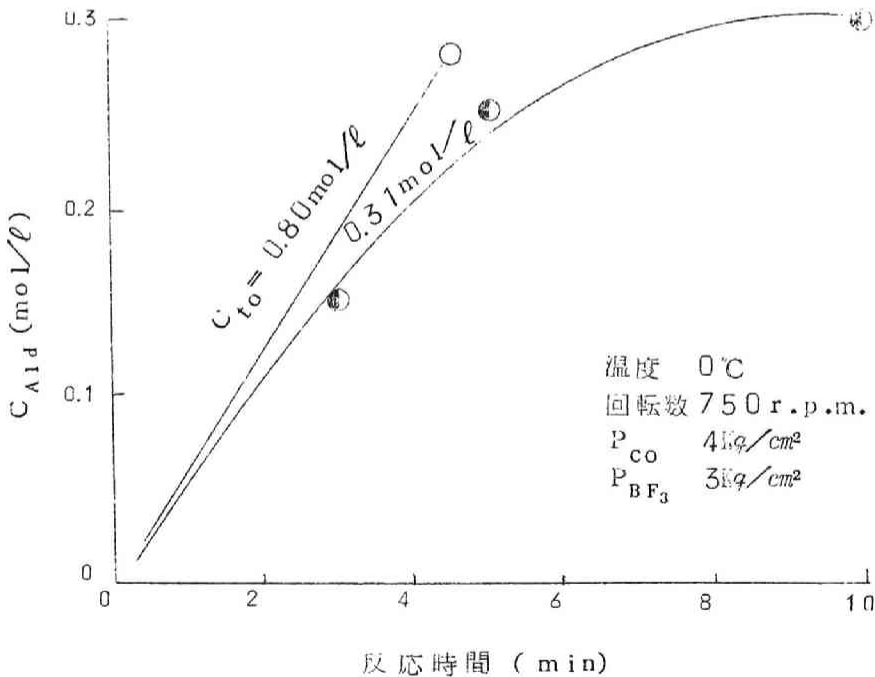


図 3-2 トルエン初濃度の影響

kg/cm^2 , CO 圧 4 kg/cm^2 , 回転数 750 r.p.m. の一定条件下でトルエン初濃度を変えて実験を行ない, 図 3-2 に示す結果を得た。

気液接触が律速であると推測されるトルエン初濃度 0.8 mol/l の約半分の 0.31 mol/l に濃度を低下させても, 70 mol\% 附近までは時間に対して直線的に反応が進行しており, この濃度においてもなお, 750 r.p.m. では気液接触がほぼ支配的であることを推察させる。

0.31 mol/l の場合の時間的経過をみると, 70 mol\% 以降は曲線的変化を示し, 液中反応速度の影響が現われ, これから 0.1 mol/l 附近にすれば反応律速濃度に到達することが期待される。

そこで, トルエン初濃度を 0.08 mol/l にし BF_3 圧 $1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$, CO 圧 1 kg/cm^2 で回転数の速度におよぼす影響を調べ表 3-1 に示す結果を得た。

表 3-1 回転数の影響

実験番号	反 応 条 件				結 果
	回転数 (r.p.m.)	トルエン 初濃度 (mol/l)	BF_3 圧 (kg/cm^2)	反応時間 (min)	生成アルデヒド 濃度 (mol/l)
A-34	1420	0.084	1	1.18	0.0274
A-35	780	0.084	1	1.33	0.0292
A-32	1300	0.084	1	3.0	0.0441
A-33	780	0.084	1	3.0	0.0432
R-1	750	0.081	5	4.0	0.0119
R-2	1500	0.081	5	4.0	0.0122

表に示すごとく, 反応速度が回転数によらずこの濃度以下では 780 r.p.m. 以上ならば反応律速であると結論し得る。

拡散律速のときCO圧の影響：反応温度0℃，BF₃圧3Kg/cm²，トルエン初濃度0.8 mol/l および一定回転数750 r.p.m.の下（すなわち気液接触律速の場合）で，CO圧2～8 Kg/cm² の範囲にわたってCO圧の速度におよぼす影響について検討し，表3-2 および図3-3に示す結果を得た。

表 3-2 拡散律速濃度におけるCO圧の影響

温度0℃，BF₃圧3Kg/cm²，回転数750 r.p.m.

項目 実験 番号	反 応 条 件					結 果	
	時間 (min)	CO圧 (Kg/cm ²)	充てん HF (mol)	充てん トルエン (mol)	トルエン 初濃度 (mol/l)	生成アルデヒド	
						(mol%)	(mol/l)
A-15	8.0	2.0	3.05	0.048	0.788	27.9	0.220
A-14	4.5	4.0	3.02	0.048	0.794	34.8	0.276
A-20	2.25	6.0	3.00	0.048	0.800	22.9	0.183
A-16	4.5	6.0	2.98	0.048	0.805	42.5	0.342
A-19	8.0	6.0	3.04	0.048	0.789	69.4	0.548
A-18	2.0	8.0	3.01	0.048	0.799	29.2	0.233
A-17	7.5	8.0	3.02	0.048	0.794	87.1	0.691

注．純HFの密度1.0 (g/cc) (0℃)，オートクレープ内容積108cc。

CO圧2Kg/cm² の場合8 min で30mol%，8Kg/cm² の場合は同時間ではば90mol%の収率を得る。

初速度はCO圧の一次になっていることが，図3-4からわかり，このように拡散律速濃度において速度がCO圧の一次に比例することより，COの液境膜内拡散が律速であると推定される。

なお，本装置での最大撹拌数に対して得られた最大総括拡散定数は

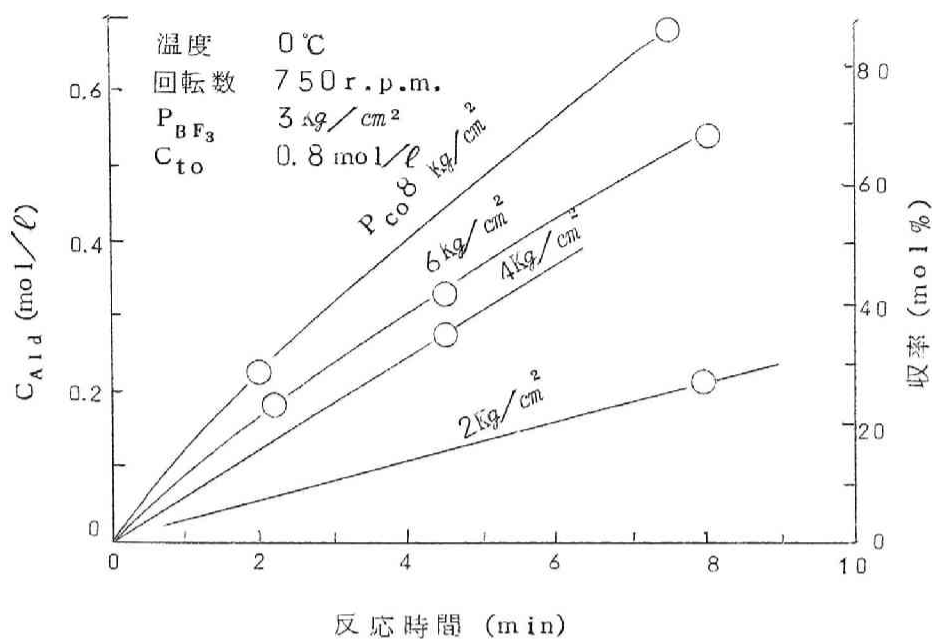


図 3-3 CO 圧 の 影 響

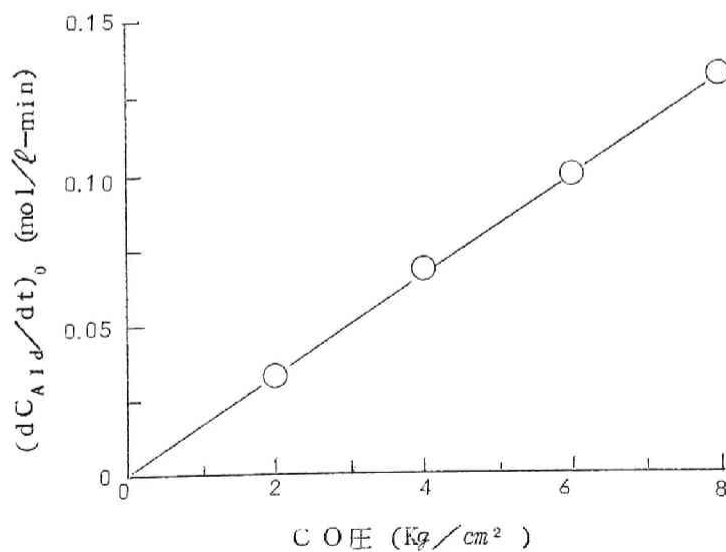


図 3-4 初速度に及ぼす CO 圧の影響

$7 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (\text{Kg}/\text{cm}^2)^{-1}$ である。

以上，トルエンの高濃度では拡散律速であり，拡散律速濃度において一酸化炭素圧の一次に速度が比例することより，一酸化炭素の液境膜内拡散が律速であると推察される。

また，トルエン濃度 $0.08 \text{mol}/\ell$ 以下では，回転数 780r.p.m. 以上なら反応律速であることが判明した。

3.2.2) 反応律速濃度での速度論的実験結果

前節で判明した反応律速濃度 $0.08 \text{mol}/\ell$ において，速度におよぼす CO 圧， BF_3 圧および反応温度の影響について検討し，その結果を以下に示す。

CO 圧の影響： 0°C ， BF_3 圧 $1 \text{Kg}/\text{cm}^2$ ，トルエン初濃度 $0.084 \text{mol}/\ell$ の一定条件で， CO 圧 $1 \sim 4 \text{Kg}/\text{cm}^2$ の範囲にわたって， CO 圧の速度におよぼす影響を検討し，表 3-3 および図 3-5 に示す結果を得た。

CO 圧の増大とともに速度は増大しており，時間 6min における収率は CO 圧 $1 \text{Kg}/\text{cm}^2$ では約 $30 \text{mol}\%$ ， $4 \text{Kg}/\text{cm}^2$ では約 $80 \text{mol}\%$ である。

BF_3 圧の影響： 0°C ， CO 圧 $1 \text{Kg}/\text{cm}^2$ ，トルエン初濃度 $0.081 \text{mol}/\ell$ の一定条件下で， BF_3 圧 $3.6 \text{mm Hg} \sim 5 \text{Kg}/\text{cm}^2$ の範囲にわたって，これの速度におよぼす影響について検討し，その結果を表 3-4 および図 3-6 に示す。

表 3-3 一酸化炭素圧の影響

温度 0℃, BF₃ 圧 1.0 kg/cm²

項 目 番 号	反 応 条 件					結 果	
	CO 圧 (kg/cm ²)	時間 (min)	充てん HF (mol)	充てん トルエン (mol)	トルエン 初 濃 度 (mol)	生成アルデヒド	
						(mol%)	(mol/l)
P-1	1	2.0	3.50	0.00588	0.0842	13.9	0.0116
P-2		3.0	3.51	"	0.0840	18.1	0.0152
P-3		6.0	3.55	"	0.0829	30.7	0.0253
P-4		10.0	3.50	"	0.0842	41.0	0.0354
P-5	2	2.0	3.51	0.00588	0.0840	23.5	0.0197
P-6		2.0	3.54	"	0.0831	25.3	0.0210
P-7		5.0	3.53	"	0.0833	47.3	0.0398
P-8		10.0	3.52	"	0.0836	63.4	0.0533
P-9	3	1.0	3.50	0.00588	0.0842	17.3	0.0146
P-10		2.5	3.54	"	0.0831	34.8	0.0290
P-11		5.0	3.53	0.00599	0.0833	55.3	0.0462
P-12	4	1.17	3.55	0.00588	0.0829	32.7	0.0274
P-13		1.33	3.57	"	0.0848	34.8	0.0292
P-14		3.0	3.51	"	0.0840	52.9	0.0441
P-15		3.0	3.51	"	0.0840	51.3	0.0432
P-16		6.0	3.55	"	0.0829	77.3	0.0649

注. 使用オートクレープ内容積 108cc

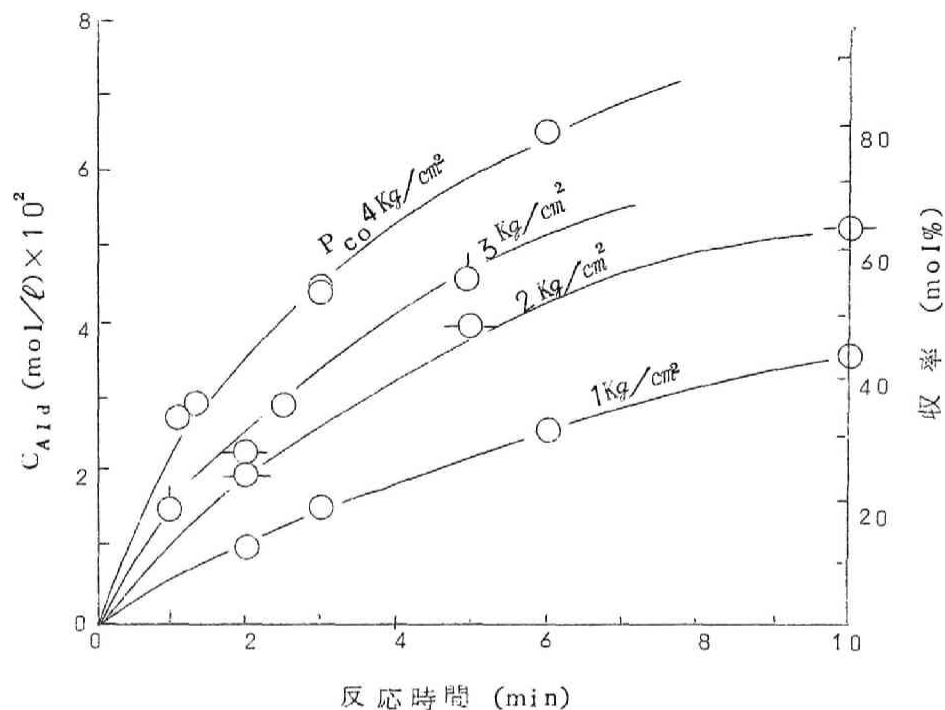


図 3-5 C O 圧 の 影 響

表 3-4 BF₃ 圧 の 影 響

温度 0℃, C O 圧 1.0 Kg/cm²

項 目	反 応 条 件					結 果	
	BF ₃ 圧	時 間	充てん HF	充てん トルエン	トルエン 初 濃 度	生成アルデヒド	
	(Kg/cm ²)	(min)	(mol)	(mol)	(mol/l)	(mol)	(mol/l)
1-1	0.0475 (36 mm Hg)	5	3.50	0.00565	0.0808	0.000343	0.0049
1-2		10	3.45	0.00563	0.0814	0.000627	0.0091
1-3		20	3.57	0.00565	0.0792	0.00112	0.0156
1-4		33	3.47	0.00563	0.0811	0.00138	0.0199
1-5	0.0856	5	3.39	0.00565	0.0832	0.000825	0.0121

(表 3-4 続き)

項 目 番 号	反 応 条 件					結 果	
	BF ₃ 圧 (Kg/cm ²)	時間 (min)	充てん HF (mol)	充てん トルエン (mol)	トルエン 濃 度 (mol/l)	生成アルデヒド	
						(mol)	(mol/l)
B-6	0.0856 (65 mm Hg)	10	3.48	0.00565	0.0812	0.00109	0.0156
B-7		12	3.53	0.00563	0.0800	0.00134	0.0190
B-8		20	3.49	0.00565	0.0801	0.00160	0.0229
B-9		30	3.45	0.00565	0.0812	0.00187	0.0271
B-10		30	3.60	0.00563	0.0783	0.00204	0.0283
B-11	0.203 (154 mm Hg)	3	3.57	0.00565	0.0791	0.000772	0.0108
B-12		5	3.50	0.00565	0.0808	0.00116	0.0165
B-13		10	3.51	0.00565	0.0805	0.00162	0.0230
B-14	1.0	2	3.50	0.00588	0.0840	0.00812	0.0116
B-15		6	3.49	0.00588	0.0841	0.00177	0.0253
B-16		10	3.52	0.00588	0.0835	0.00249	0.0354
B-17	5.0	2	3.46	0.00565	0.0816	0.000845	0.0122
B-18		4	3.57	0.00565	0.0790	0.00151	0.0212

注1.オートクレーブ内容積 108cc 注2.トルエン初濃度は平均0.0810mol/l.

図 3-6 からわかるように, BF₃ 圧 1 Kg/cm² 以下では速度におよぼす影響の著るしいのにくらべて, 1 Kg/cm² 以上ではあまり影響がない。

NaBF₄ 添加の影響: (この実験の目的は, § 3.2.3 で後述する)。温度 0°C, BF₃ 圧 36 mm Hg, CO 圧 1 Kg/cm², トルエン初濃度 0.081 mol/l の一定条件で, トルエンに対し NaBF₄ を 1.6 ~ 4.95 倍 (モル比) 加えて, 速度におよぼす影

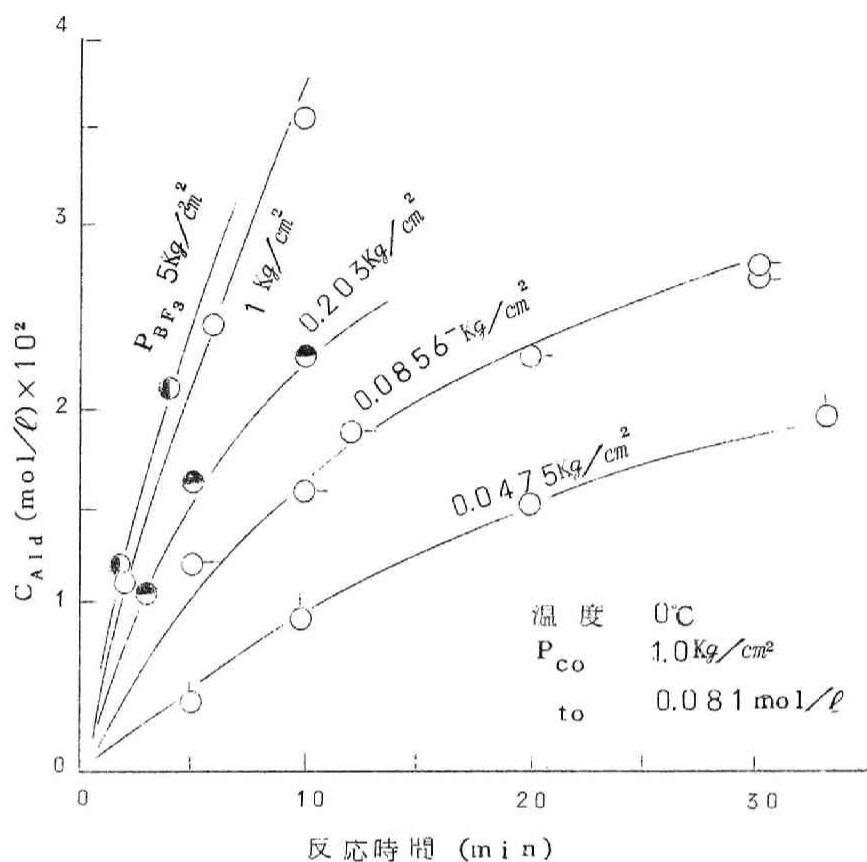


図 3-6 BF_3 圧の影響

響について検討し、次頁表 3-5 に示す結果を得た。

$NaBF_4$ を添加しても、これの速度におよぼす影響はほとんど認められない。

温度の影響： BF_3 圧 1 kg/cm^2 ， CO 圧 1 kg/cm^2 ，トルエン初濃度 0.084 mol/l の一定条件で、反応速度におよぼす温度の影響について検討し、図 3-7 および表 3-6 に示す結果を得た。

反応温度 -20°C のときの速度は、 0°C のときの速度のほぼ $\frac{1}{4}$ に

表 3-5 NaBF_4 添加の影響

反 応 条 件			結 果
一定の諸条件	NaBF_4 トルエン (mol/mol)	時間 (min)	収 率 (mol/l) $\times 10^3$
温 度 0°C	0	10	9.40
トルエン初濃度	1.6	10	9.58
$0.081 \frac{\text{mol}}{\ell}$	3.76	10	9.53
CO 圧 $1 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	4.95	10	9.77
BF_3 圧	0	33	20.2
$33 \frac{\text{mm}}{\text{Hg}}$	1.6	33	20.7

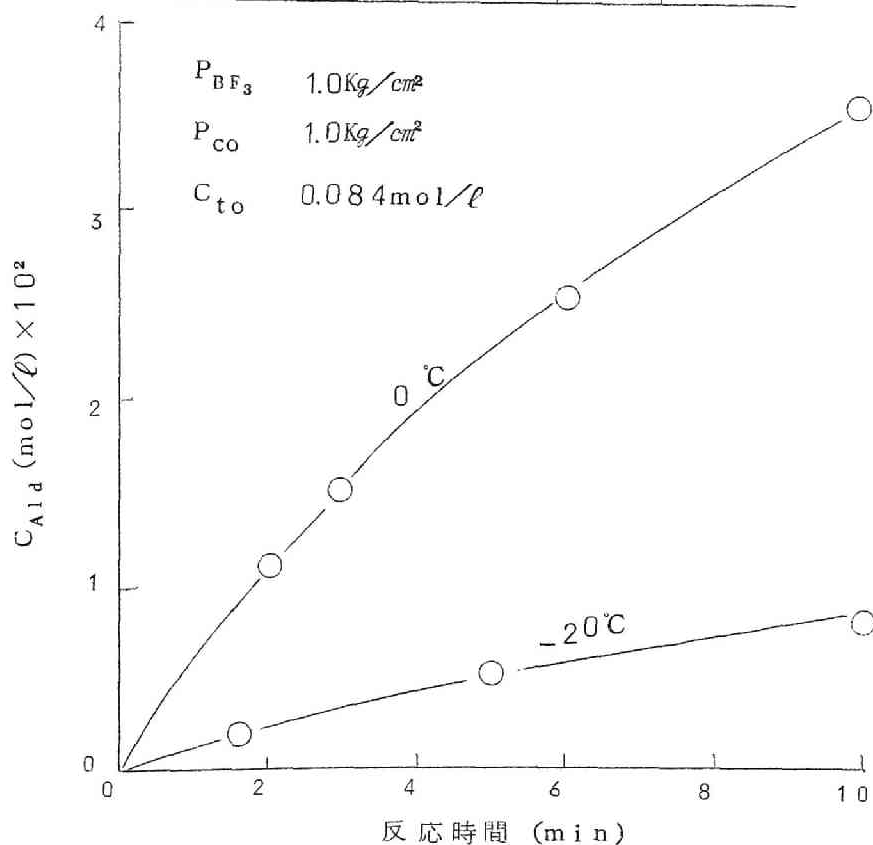


図 3-7 温度の影響

表 3-6 温 度 の 影 響

$P_{CO} 1Kg/cm^2$, $P_{BF_3} 1Kg/cm^2$, 充てんトルエン $0.00588mol$

項 番 目 号	反 応 条 件				結 果	
	温度 (°C)	時間 (min)	充てん HF (mol)	トルエン 初 濃 度 (mol/l)	生成アルデヒド	
					(mol)	(mol/l)
P-14	0	2	3.50	0.0840	0.000812	0.0116
P-17		3	3.50	0.0840	0.000995	0.0142
P-15		6	3.52	0.0841	0.00177	0.0253
P-16		10	3.49	0.0835	0.00249	0.0354
T-1	-20	1.5	3.30	0.0890	0.000983	0.00149
T-2		5	3.55	0.0828	0.000340	0.00475
T-3		10	3.50	0.0840	0.000513	0.00735

低下している。たとえば，時間 10min の収率は $0^{\circ}C$ のとき約 $0.036 mol/l$ ， $-20^{\circ}C$ のときには約 $0.008 mol/l$ である。

3.2.3) 反応律速濃度における実験結果に対する解析

回分式実験ゆえ，時間の経過とともに液組成や BF_3 圧の変化等が起っており，時間を変数として含む速度式では解析が複雑かつ困難となるので，初速度をもって論議することとする。

反応は HF 中に溶解した CO と錯合体とにより進行し，速度はそれぞれの濃度に関して一次であると仮定すると，初速度式は次式 (3.2.1) のように表現される。

$$\left(\frac{dC_{Al d}}{dt}\right)_0 = kP_{CO}\left(\frac{n_c}{V}\right) \quad (3.2.1)$$

ただし， n_c ：平衡時錯合体のモル数

V ：液相溶液 $\rightleftharpoons n_{of} \cdot V_{HF}$ ， n_{of} = HF のモル数，

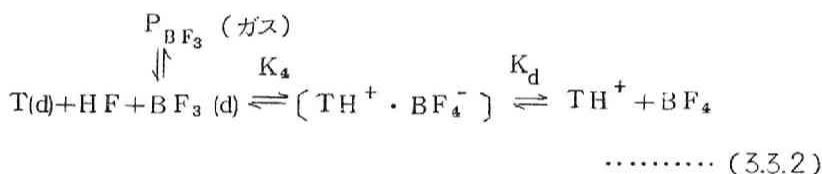
V_{HF} = HF の分子容

P_{CO} : CO 圧 (Kg/cm^2)

CA1d : 生成アルデヒド濃度 (mol/l)

t : 反応時間 (min)

トルエン-HF-BF₃ 錯合体は，第2章で述べたごとく，ほとんどは $[TH^+ \cdot BF_4^-]$ として存在していると考えられるが，CO の反応相手が塩の形として存在している $[TH^+ \cdot BF_4^-]$ であるか，または微量ではあるが共存する TH^+ であるかを決定する必要があるが，添加 NaBF₄ の影響についての実験はこの判別のために行なったのである。



ただし， K_4 ， K_d はともにモル分率表示の平衡定数で，0℃においてそれぞれ 9×10^{-2} および 10^{-5}

H はヘンリー定数で 0℃において $6.1 \times 10^{-3} (Kg/cm^2)^{-1}$

今，0℃において HF で完全に電離している⁸⁾ ところの添加 NaBF₄ の量 a モル，充てんトルエン t_0 モル，充てん HF n_{of} モル，BF₃ 圧 P_{BF_3} なる条件での平衡時における $[TH^+ \cdot BF_4^-]$ x モル， TH^+ y モルを生じているとすると

$$K_4 = \frac{x}{(t_0 - x - y) H P_{BF_3}} \quad (3.2.3)$$

$$K_d = \frac{y (y + a)}{n_{of} \cdot x} \quad (3.2.4)$$

ただし，十分 HF による希薄溶液ゆえ全モル数 $\equiv n_{of}$

n_{of} は充てん HF のモル数

(3.2.3) 式および (3.2.4) 式より，次に示す (3.2.5) 式を得る。

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + K_4 H P_{BF_3}}{K_4 H P_{BF_3}} \right)^2 \left\{ \left((1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1}) (2 t_0 + a) + K_d n_{of} \right) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left[(1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1}) (2 t_0 + a) + K_d n_{of} \right]^2 - 4 (1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1})^2 t_0 (t_0 + a)} \right\} \\ \dots\dots (3.2.5)$$

$1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1} > 1, 2 t_0 + a \gtrsim 10^{-2}, n_{of} K_d \approx 10^{-5}$ なるゆえ，

$(1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1}) (2 t_0 + a)$ に比べ， $n_{of} K_d$ は無視し得

$$(1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1}) (2 t_0 + a) + K_d n_{of} \approx (1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1}) (2 t_0 + a) \\ \dots\dots (3.2.6)$$

したかつて，根号内の計算は

$$\begin{aligned} \text{根号内} &\approx (1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1})^2 (2 t_0 + a)^2 - 4 (1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1})^2 t_0 (t_0 + a) \\ &= (1 + K_4^{-1} H^{-1} P_{BF_3}^{-1})^2 a^2 \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

(3.2.6) および (3.2.7) の両辺より， x の近似式として

$$x \approx \frac{K_4 H P_{BF_3} n_{to}}{1 + K_4 H P_{BF_3}} \quad (3.2.8)$$

を得，塩の形をした錯合体の量は， $NaBF_4$ の添加量に無関係になる。

また y については

$$y = \left\{ \frac{K_d n_{of} H P_{BF_3}}{2 (1 + K_4 H P_{BF_3})} \right\} \left\{ - \left[1 + \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}} \right] \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left[1 + \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}} \right]^2 + \frac{4 t_0 (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}}} \right\} \\ \dots\dots (3.2.9)$$

$P_{BF_3} \approx 5 \times 10^{-2} (kg/cm^2)$, $a \approx 10^2 (\text{モル})$, $t_0 \approx 6 \times 10^{-3}$
(モル) ゆえ,

$$\left. \begin{aligned} \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d n_{of} H P_{BF_3}} &\approx 10^6 \\ \frac{4 t_0 (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d n_{of} H P_{BF_3}} &\approx 10^5 \end{aligned} \right\} (3.2.10)$$

したがって,

$$1 + \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}} \Rightarrow \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}} \\ \dots\dots\dots (3.2.11)$$

(3.2.10) と (3.2.11) 式を考慮すれば, 根号部分の近似式
は

$$\text{根号} \Rightarrow \sqrt{\frac{a^2 (1 + K_4 H P_{BF_3})^2}{(K_d H n_{of} P_{BF_3})^2} + \frac{4 t_0 (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}}} \\ \approx \frac{a (1 + K_4 H P_{BF_3})}{K_d H n_{of} P_{BF_3}} + 2 \left(\frac{t_0}{a} \right) \quad (3.2.12)$$

以上から y の近似式として

$$y = \left(\frac{K_d H n_{of} P_{BF_3}}{1 + K_4 H P_{BF_3}} \right) \left(\frac{t_0}{a} \right) \quad (3.2.13)$$

$a = 0$ のときの y を y_0 とすると (3.2.9) 式より

$$y_0 = \sqrt{\frac{K_d H n_{of} P_{BF_3} t_0}{1 + K_4 H P_{BF_3}}} \quad (3.2.14)$$

BF_3 圧 P_{BF_3} , HF 量 n_{of} , トルエン量 t_0 が一定という条件と, (3.2.13) と (3.2.14) 式から, $NaBF_4$ 添加量 a (モル) と (y/y_0) すなわち ($NaBF_4$ 添加量 a のときの $TH^+ / NaBF_4$ 添加量 0 のときの TH^+) なるモル比との関係式として, 次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{y}{y_0} &= \sqrt{\frac{K_d H n_{of} P_{BF_3}}{(1 + K_4 H P_{BF_3}) t_0}} \left(\frac{t_0}{a} \right) \\ &= \text{const.} \left(\frac{t_0}{a} \right) \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

したがって, TH^+ が反応体ならば (3.2.15) 式より, $a/t_0 = 1.6, 3.75, 4.95$, に対して $y/y_0 = 1/1.65, 1/3.75, 1/4.95$ となり, $NaBF_4$ の添加により著るしく速度を低下させるべきであるが, § 3.2.2 の表 3-5 で示したごとく $NaBF_4$ の影響のないことより, TH^+ は一酸化炭素の反応相手ではなく, 塩の形をした錯合体 $[TH^+ \cdot BF_4^-]$ が反応相手であると考えてよい。

そこで, (3.2.1) 式と (3.2.8) 式より, 本反応の初速度式は

$$\left(\frac{dC_{A1d.}}{dt} \right)_0 = k P_{CO} \left[\frac{K_4 H P_{BF_3} C_{t_0}}{1 + K_4 H P_{BF_3}} \right] \quad (3.2.16)$$

ここで, $C_{t_0} = t_0/V$: トルエン初濃度

この初速度式 (3.2.16) によって実験結果を検討する。初速度の求め方は, 収率-時間曲線を作り, この時間 0 における微係数

表 3-7 実験結果に対する検討

検 討 目 的	条 件			実 験 式 お よ び 初 速 度				塩型錯合体初 速度の計算値 Co, compl (mol/l)10 ⁻²	速 度 定 数 k ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \text{ min}^{-1}$)
	温度 (°C)	P _{BF₃} ($\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$)	P _{co} ($\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$)	- a ×10 ⁴	b ×10 ³	初速度 v ₀ × 10 ³	適用範囲		
CO 圧	0	1.0	1.0	1.96	5.50	5.50	10minまで	6.81	図3-8の勾配 Co, compl. = 8.1 × 10 ⁻²
			2.0	6.30	11.5	11.5	10 "		
			3.0	13.0	15.8	15.8	5 "		
			4.0	24.0	21.8	21.8	5 "		
BF ₃ 圧	0	0.0475	1.0	0.12	1.15	1.15	40 "	1.77	図3-9の勾配 P _{Co} = 8.1 × 10 ⁻²
		0.0856		0.56	2.28	2.28	20 "	2.49	
		0.203		0.95	3.41	3.41	20 "	4.27	
		1.0		1.96	5.50	5.50	10 "	6.81	
温度	-20	5.0	1.0	2.14	6.15	6.15	20 "	7.80	1.39 × 10 ⁻²
		1.0				10.5	接線法		

注. 実験式: $\eta = at^2 + bt$, η = 生成アルデヒド (mol) / 液相容積 (ℓ), t = 時間 (min)

初速度: $v_0 = (d\eta/dt)_0$ ($\text{mol}/\ell - \text{min}$)

より求めた。この結果を表 3-7 に示す。

C O 圧の影響に対する検討：0℃，BF₃ 圧 1 Kg/cm²，トルエン初濃度 0.084 mol/l の条件における C O 圧と初速度の関係は図 3-8 に示すごとく，両者の間には直線関係がありかつ原点を通過していることより，(3.2.16) 式の C O 圧に関する表現は正しい。

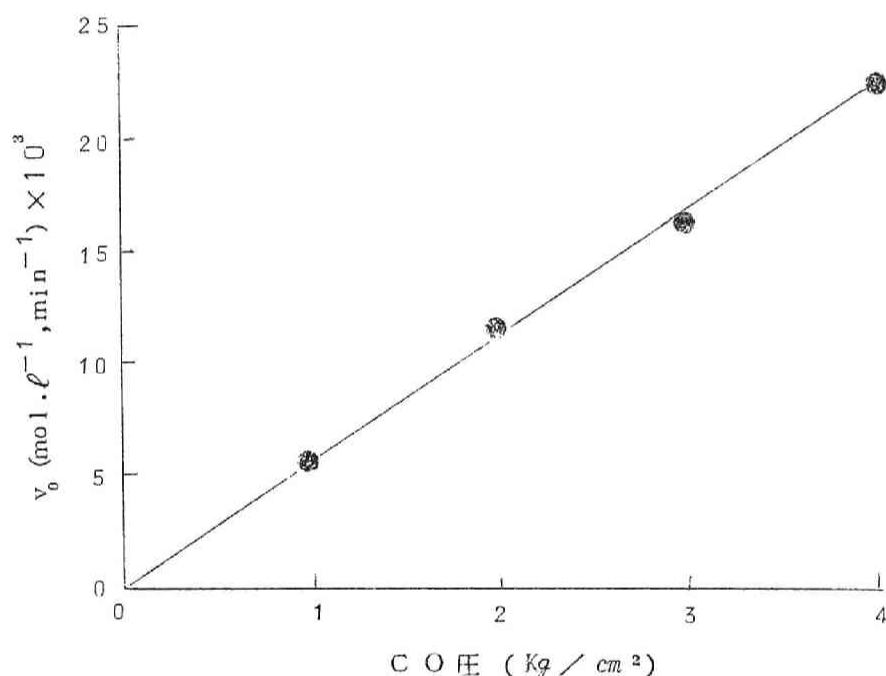


図 3-8 初速度に及ぼす C O 圧の影響

BF₃ 圧の影響に対する検討：0℃，トルエン初濃度 0.081 mol/l，C O 圧 1 Kg/cm² における BF₃ 圧の影響に対する検討の結果について考える。各 BF₃ 圧下における錯合体 [TH⁺ · BF₄⁻] の初濃度（これを Co.comp1. と表わす）を (3.2.8) によって計算すると，表 3-7 中第 9 列に示す値となり，この錯合体初濃度と初速度との間には

図3-9に示すごとく直線関係がある。

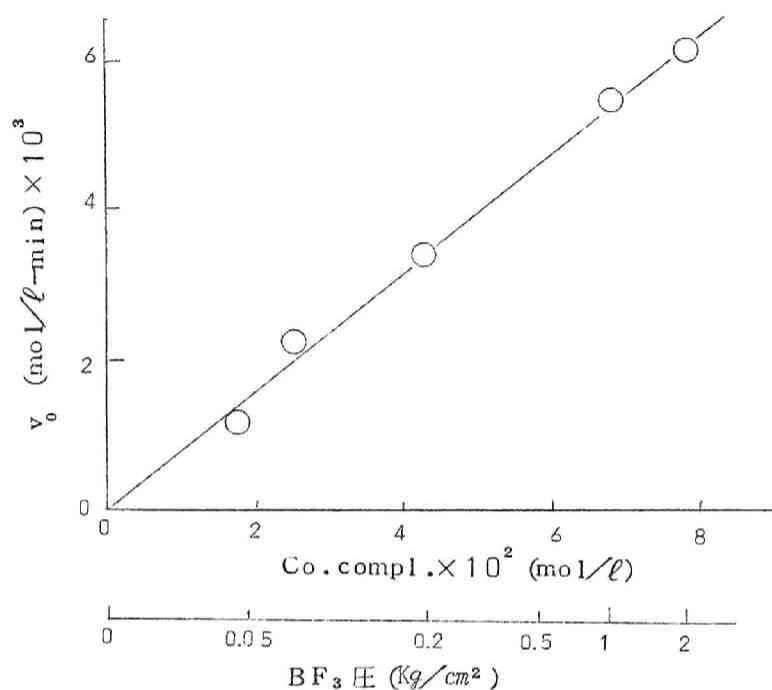


図3-9 錯合体初濃度の初速度に及ぼす影響

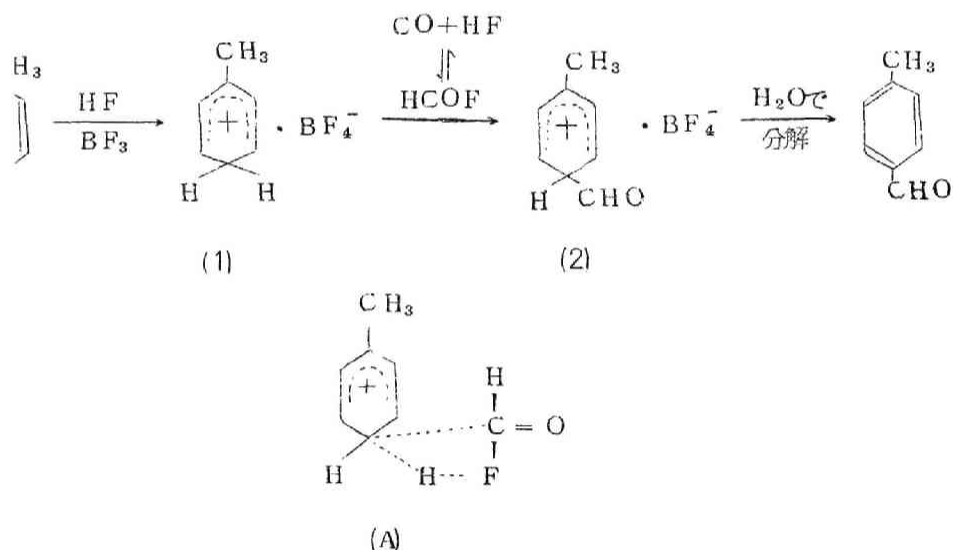
すなわち、初速度は錯合体初濃度に関して一次であることがわかり、(3.3.16)式の表現は妥当なものであるといえる。

また、表3-7中9列に示した錯合体初濃度の計算値から、BF₃ 圧 1 Kg/cm² ですでに充てんトルエンの84%が錯合体となっており、5 Kg/cm² でのそれは96%で、圧が5倍になっているにも拘らず、錯合体の濃度は僅か12%の増加にすぎず、1 Kg/cm² 以上のBF₃ 圧の速度におよぼす影響の小さいという実験結果と一致する。

図3-8および図3-9から0℃における速度定数〔(Kg/cm²)⁻¹ min⁻¹〕は、表3-7中最後の列に示すように計算され、 8.1×10^{-2} なる値を、また-20℃では表中最下行に示すごとく 1.39×10^{-2}

なる値を得る。0℃および-20℃の速度定数の値より，本反応の活性化エネルギーとして約13 Kcal mole⁻¹を得る。

反応機構：Olsh^{4) 15)}らは，それぞれ下図の(1)，(2)で示ぐれるトルエン-HF-BF₃錯合体ならびにアルデヒド-HF-BF₃錯合体を単離しており，一方一酸化炭素はHCl中でHCOC1を生成するものと以前から考えられていること¹⁾および他の方法によってHCOFを合成し得ることが示されていること¹⁶⁾から，HF中でも一酸化炭素はHCOFを生成するものと推察されるので，今までの実験事実は図の経路を進るものとして，いちおう説明される。

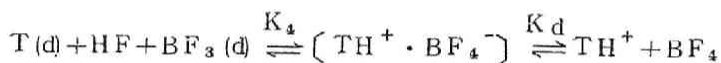


しかし，HCOFと錯合体との反応機構に関しては，たとえばホルミルカチオンH⁺CHOによる置換反応や(A)のような活性錯合体を経由する等の可能性が考えられるが，これについては今後の研究にまたねばならない。

§ 3 . 3 総 括

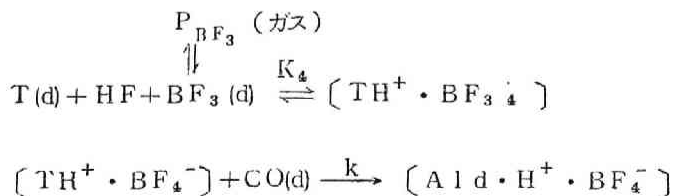
HF-BF₃-トルエン系の錯合体生成反応ならびにパラトルアルデヒドの合成反応に関して、次の諸点を明きらかにした。

i) トルエンはHF-BF₃系において、次式のごとくに反応して塩類似形錯合体〔TH⁺・BF₄⁻〕を生成し、その一部はTH⁺イオンとBF₄⁻イオンに解離している。塩類似形錯合体〔TH⁺・BF₄⁻〕生成の平衡定数K₄（モル分率表示）は0℃で9×10²，-20℃で16×10²であり、またこれの解離定数K_d（モル分率表示）は10⁻⁵のオーダーの極めて小さいものである。



ii) HF-BF₃系中でトルエンと一酸化炭素との反応においては、トルエン濃度0.1 mol/l以上では本実験装置の最大攪拌でもなお気液接触が律速であって、その場合液境膜内の一酸化炭素の拡散が反応を支配するものである。本実験に用いた装置によって得られた最大総括拡散定数は7×10⁻² mol l⁻¹ (Kg/cm²)⁻¹ min⁻¹である。

また、トルエン濃度0.08 mol/l以下ならば本実験攪拌条件下では反応律速であって、速度は一酸化炭素および塩類似形錯合体の濃度に関して、それぞれの一次である。すなわち、反応は次式のごとくに進行するものであり



初速式は

$$\left(\frac{dC_{Al d}}{dt} \right)_0 = k P_{CO} \left[\frac{K_4 H P_{BF_3} C_{tO}}{1 + K_4 H P_{BF_3}} \right]$$

ただし， $C_{Al d}$ ：生成アルデヒド濃度 (mol/l)

C_{tO} ：トルエン初濃度 (mol/l)

H ：HF中に対する BF_3 ガスの溶解度に関するヘンリー一定数 $[(Kg/cm^2)^{-1}]$

P_{CO} ：一酸化炭素圧 (Kg/cm^2)

P_{BF_3} ： BF_3 ガス圧 (Kg/cm^2)

t ：反応時間 (min)

得られた k は， $0^\circ C$ で $8.1 \times 10^{-2} (Kg/cm^2)^{-1} min^{-1}$ ， $-20^\circ C$ で $1.39 \times 10^{-2} (Kg/cm^2)^{-1} min^{-1}$ であり，きわめて早い反応である。また，本反応の活性化エネルギーとして約 $13 Kcal mole^{-1}$ を得た。

引 用 文 献

- 1) Dilke. M.H., Eley. D.D., J. Chem. Soc. 2601
(1949)
Brown. H.C., Pearsol. H.W., J. Am. Chem. Soc. 74
191 (1952) ibid. 75 6265 (1953)
- 2) Gresham. W.F., Tabet. G.F., (du Pont) U.S.P.
2485237 (1949)
- 3) McCaulay. D.A., Lien. A.P., J. Am. Chem. Soc. 73
2013 (1951)
- 4) Olah. G.A., Kuhn, S.J. J. Am. Chem. Soc. 80
6535 (1958)
- 5) 竹崎嘉真, 高圧ガス協会誌 27 (1) 16 (1963)
- 6) Kilpatrick, M., Luborsky. E.E., J. Am. Chem.
Soc. 76 5865 (1954)
- 7) Mackor. F.L., Hofstra. A., Van der Waals. J.H.,
Trans. Faraday Soc. 66 (1954)
- 8) Kilpatrick. M., Luborsky. F.E., J. Am. Chem. Soc.
76 (5863)
- 9) Fredhagen. K., Cadenbach. G., Z. Physik. Chem.
146 245 (1930)
- 10) Booth. H.S., Martin. D.R., "Boron-trifluoride
and Its Derivatives" (1949) John
Wiley & Sons. Inc.
- 11) Kilpatrick. M., Luborsky. F.E., J. Am. Chem.
Soc. 75 577 (1953)
- 12) Mackor. F.L., Hofstra. A., Van der Waals. J.H.,

Trans. Faraday Soc. 186 (1957)

13) Klatt.K., Z.anorg.allgem. Chem. 234 (189 (1937)

14) Mitchell.J., "Organic Analysis" Vol.1, 245
(1953)

Interscience Publishers. N.Y.

15) Olah. G.A., Kuhn.S.J., J.Am.Chem.Soc. 82
6541 (1958)

16) Olah. G.A., Kuhn.S.J., J.Am.Chem.Soc. 82
2380 (1960)

正 誤 表

頁	行	誤	正
2	(下から) 7	耐蝕性性	耐蝕性
9	2	このうちメチルおよび	このうち酢酸メチルおよび
13	脚注	NH_4Cl 570 ml H_2O	NH_4OH 570 ml + H_2O
15	表1-1 13行目	$\text{Ni}(\text{PO}_4)_{22}$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
39	7	300°Cと400°Cにおいては 300°Cと400°Cでは	300°Cと400°Cにおいては
78	表2-9 注	捕 正	補 正
129	12	ジメチルホルムアルデヒド	ジメチルホルムアミド
130	14	二・三の知れたので	二・三の知見を得たので
144	5	温度位存性	温度依存性
147	(下から) 4	メチルされて	メチル化されて
157	18	段 皆	段 階
159	7	触媒メチル化に	触媒はメチル化に
162	図1-16 注	最高圧 100 atm	最高圧 1000 atm
175	8	より所定圧附まで	より所定圧附近まで
177	最 后	筆者の値(+20°C)となる3%以内	筆者の値(+20°C)と3%以内
180	(下から) 5	内容積 300°C	内容積 300 c.c.
189	表1-4 注	V_e, m_e	V_e, m_e
197	最後の 式中	NaH_2BO_2	NaH_2BO_3
207	(3.14) 式	$y_s < 6 \times 10^{-3} \left\{ \frac{F_s \alpha (F_s - 1) (B_s - 1)}{(F_s + B_s - 1)} \right\}^{1/2}$	$y_s < 6 \times 10^{-3} \left\{ \frac{F_s (F_s - 1) (B_s - 1)}{(F_s + B_s - 1)} \right\}$
210	7	モル分率表の	モル分率表示の

